

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 3 月 31 日 (31.03.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/029596 A1

(51) 国際特許分類⁷: **H01L 33/00**, C09K 11/08,
11/61, 11/63, 11/64, 11/80, 11/59, 11/73

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/013649

(22) 国際出願日: 2004 年 9 月 17 日 (17.09.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-326535 2003 年 9 月 18 日 (18.09.2003) JP
特願2003-328367 2003 年 9 月 19 日 (19.09.2003) JP
特願2004-133626 2004 年 4 月 28 日 (28.04.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日亜化学工業株式会社 (NICHIA CORPORATION) [JP/JP]; 〒7748601 徳島県阿南市上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0 Tokushima (JP).

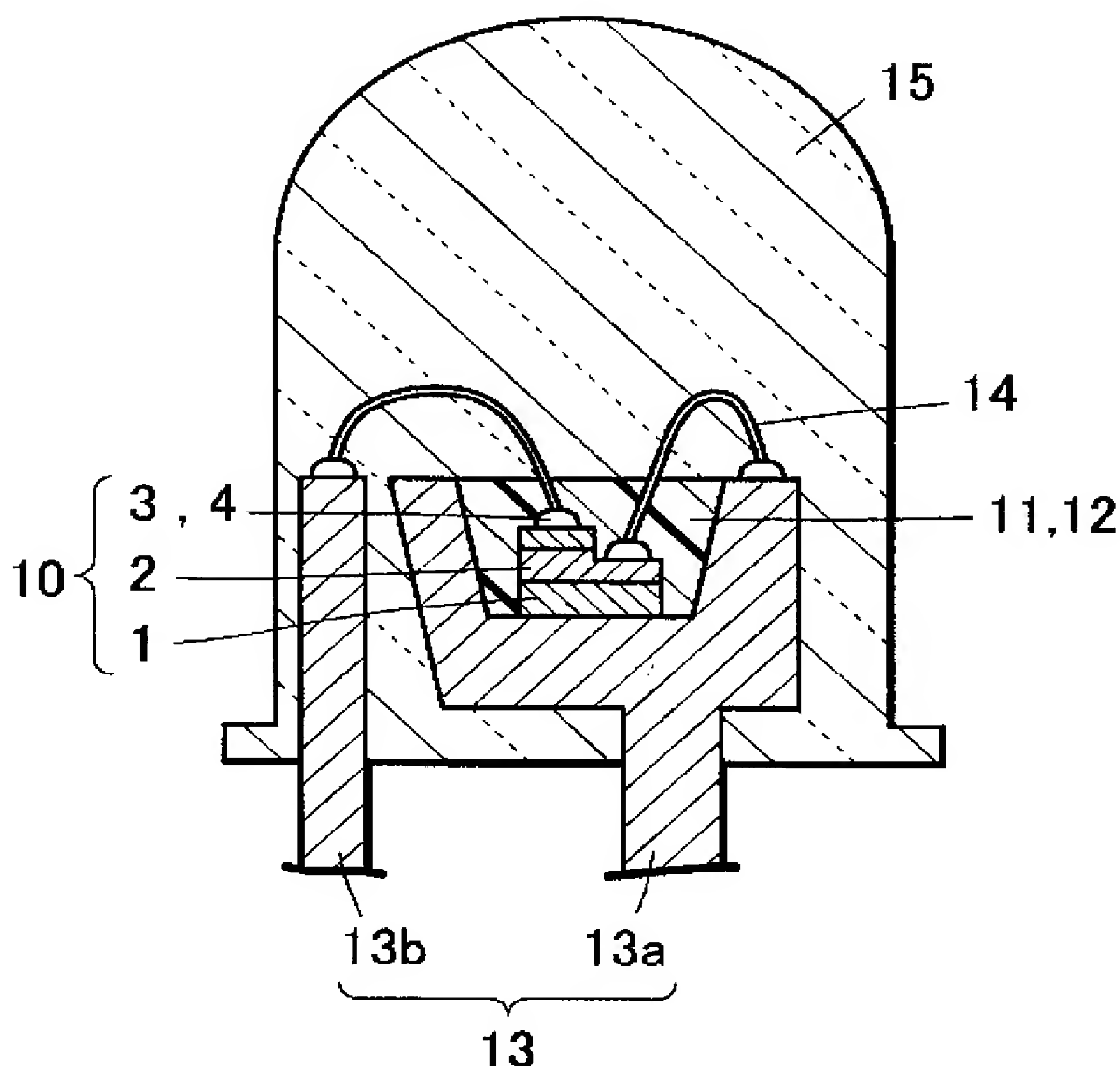
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高島 優 (TAKASHIMA, Suguru) [JP/JP]; 〒7748601 徳島県阿南市上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0 日亜化学工業株式会社内 Tokushima (JP). 亀島 正敏 (KAMESHIMA, Masatoshi) [JP/JP]; 〒7748601 徳島県阿南市上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0 日亜化学工業株式会社内 Tokushima (JP). 玉置 寛人 (TAMAKI, Hiroto) [JP/JP]; 〒7748601 徳島県阿南市上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0 日亜化学工業株式会社内 Tokushima (JP). 武市 順司 (TAKEICHI, Junji) [JP/JP]; 〒7748601 徳島県阿南市上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0 日亜化学工業株式会社

[続葉有]

(54) Title: LIGHT-EMITTING DEVICE

(54) 発明の名称: 発光装置



(57) Abstract: Disclosed is a light-emitting device comprising a light-emitting element (10) which emits lights having a main emission peak wavelength in a range from near ultraviolet region to visible region and phosphors (11). The light-emitting device comprises two or more kinds of phosphors (11) which either have luminescent centers of direct transition type or are directly excited by the light-emitting element (10).

(57) 要約: 近紫外領域から可視領域に主発光ピーク波長を持つ光を放出する発光素子(10)と蛍光体(11)とを含む発光装置。発光装置は、直接遷移型の発光中心を持つか、発光素子(10)によって直接励起される2種以上の蛍光体(11)を含む。

WO 2005/029596 A1



内 Tokushima (JP). 村崎 嘉典 (MURAZAKI, Yoshinori) [JP/JP]; 〒7748601 徳島県阿南市上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0 日亜化学工業株式会社内 Tokushima (JP). 木下 晋平 (KINOSHITA, Shinpei) [JP/JP]; 〒7748601 徳島県阿南市上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0 日亜化学工業株式会社内 Tokushima (JP).

(74) 代理人: 石井 久夫, 外 (ISHII, Hisao et al.); 〒5400001 大阪府大阪市中央区域見 1 丁目 3 番 7 号 I M P ビル 青山特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,

SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

発光装置

技術分野

- [0001] 本発明は信号灯、照明、ディスプレイ、インジケータや各種光源などに使用可能な発光素子と、蛍光体とを用いた発光装置に関する。特に紫外～可視域に発光する発光素子からの光により励起され、可視領域に発光可能な蛍光体とを組合せ、白色などの発光が可能な発光装置に関する。

背景技術

- [0002] 今日、発光素子として種々の発光ダイオード(LED)やレーザーダイオード(LD)が開発されている。このような発光素子は、低電圧駆動、小型、軽量、薄型、長寿命で信頼性が高く低消費電力という長所を生かして、ディスプレイやバックライト、インジケータなどの種々の光源として電球や冷陰極管の一部を代換えしつつある。特に、窒化物半導体(例えば、InGaN混晶)を活性(発光)層とした量子井戸構造では10カンデラ以上の青色、緑色LEDが開発製品化されつつある。また、このようなLEDチップからの光と、それに励起され発光をする蛍光体からの光との組合せにより(光の混色の原理)白色を含めた発光色の実現が可能となっている。
- [0003] 例えば、青色光を発する発光素子を用いて、該発光素子からの光により黄色に発光するYAG系蛍光体が励起され、白色に発光する発光装置がある。これは、発光素子からの光の一部を透過させた青色光と、該発光素子からの光の一部を励起、吸収させたYAG系蛍光体から放出される黄色光と、の混色による白色発光装置である。この発光装置は構造自体を簡略化できると共に出力向上を行いやすいという利点がある。
- [0004] また、紫外線を放出する発光素子を利用し、RGB(赤色、緑色、青色)が発光可能な蛍光体と組み合わせて白色を発光させるものもある。さらに、紫外線を放出する発光素子を用いて青色光を発光する蛍光体を発光させ、該青色光により黄色光を発光する蛍光体を励起させ、蛍光を発出させて白色などを発光させるものもある(例えば、特許文献1参照)。この場合は、蛍光体から放出される光のみを実質的に利用するた

め、比較的簡単に色調整を行うことができる。特に紫外域の波長を有する発光素子を利用する場合は、可視光を発光する発光素子を用いる場合に比較して、発光素子の波長などの色ズレを吸収し、蛍光体の発光色のみによって色度を決定できるため、量産性を向上させることができる。

特許文献1:特開2003-147351号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、青色発光素子とYAG系蛍光体とを組み合わせた発光装置から放出される混色光は、さらに演色性を高めることが求められている。特に、赤色成分が不足しており、赤みの成分を示す特殊演色評価数R9が低いという課題がある。また、色度図上で青色とYAG系の発光色とを結ぶ線上の色しか発光することができないため、蛍光体量の調整等によって所望の発光色を得ること、すなわち多色系の発光装置を得ることが困難である。

[0006] 特許文献1に記載されているような、励起光源として紫外領域の発光素子を用いる発光装置でも、500nm付近の発光強度も不足しており、演色性の低い原因となっている。

[0007] また、紫外線を放出する発光素子とRGB(赤色、緑色、青色)を発光する蛍光体を組み合わせるなど、2以上の蛍光体を用いることにより演色性を向上させることも試みられているが、蛍光体間の励起特性等の相違等から、色ズレが生じたり、演色性が変動するという問題があった。例えば、発光素子の駆動電流密度条件を変更すると、各蛍光体の発光特性が異なる変化を示して発光色が変動するという問題があった。

[0008] そこで本件発明は、上記課題の少なくとも1つを解決して、優れた発光特性を示す発光装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明に係る発光装置は、近紫外領域から青色領域(300-490nm)に主発光ピーク波長を持つ光を放出する発光素子と蛍光体とを含む発光装置であって、前記蛍光体は、それぞれ直接遷移型の発光中心を持つ2種以上の蛍光体からなることを特徴とする。以上のように構成された本発明に係る発光装置は、2種以上の蛍光体を用

いて構成されているので演色性の高い所望の発光色を容易に実現できる上に、2種以上の蛍光体がそれぞれ直接遷移型の発光中心を持つことから、励起応答速度時間が短く、DC駆動とパルス駆動の違いにより発光色の変動することがない。また、直接遷移型の蛍光体は励起光の強度に対する発光強度の線形性に優れていることから、発光素子の駆動電流密度を変更した場合においても、蛍光体間における発光強度比を一定に保つことができ、色ずれ及び演色性の悪化を防止できる。

[0010] すなわち、本件発明によれば、直接遷移型の発光中心を持つ蛍光体を用いていることから、励起源である発光素子への投入電流密度の変化により、発光素子の発光強度が変化した場合及び発光スペクトルが微小に変化する場合であっても色ズレを生じない発光装置を提供することができる。尚、色ずれを生じないとは、視覚的に色調の変化を感じるほどの変化がないことをいう。

[0011] 具体的には、本発明に係る発光装置によれば、前記発光素子の電流密度を 2.0 A/cm^2 から 50.0 A/cm^2 まで変化させたときの色度座標値(JIS Z8110)のx値及びy値の変動幅がともに0.03以下にできる。また、本発明に係る発光装置において、蛍光体材料の選択によって色度座標値のx値及びy値の変動幅を0.01〜0.02又は0.01以下にもできる。また、本発明に係る発光装置は、前記蛍光体として励起、吸収から安定発光までの応答速度時間及び1/10残光時間が短い(例えば、 $200\text{ }\mu\text{ sec}$ 以下)直接遷移型の蛍光体を用いているので、発光装置をパルス駆動した場合であっても安定した発光が可能となり、かつDC駆動とパルス駆動の違いにより発光色の変化は生じない。すなわち、本発明にかかる発光装置は、直流駆動であってもパルス駆動であっても、同じ発光色が得られる。また、発光装置の駆動電流条件を低電流から高電流へ変更した場合であっても同じ発光色が得られる。さらに、発光素子の電流密度が変動する場合でも、発光色及び演色性の変化のない安定した発光色が得られる。特に、人間の目は白色領域の発光に対して少しの色ズレでも敏感に感じるので、この発光色及び演色性の変化が極めて小さいという本発明に特有の効果は、白色の発光装置を構成した場合に極めて顕著なものとなる。

[0012] ここで、本発明に係る発光装置において、蛍光体の種類は、2又は3に限定されるものではなく、4種類(BGYR:青緑黄赤)であってもよいし、4以上であってもよいこと

は言うまでもない。

- [0013] また、本発明に係る発光装置において、蛍光体の励起、吸収から安定発光までの応答速度時間及び1/10残光時間は、200 μ sec以下であることが好ましい。応答速度時間とは、蛍光体がエネルギーを吸収し、基底状態から励起状態まで遷移し、エネルギーを光として放出する過程までに要する時間である。つまり、蛍光体にエネルギーを供給し始めた直後の時間を0として、光を放出するまでに要する時間である。残光とは、ルミネセンスの励起を停止した後にも続く発光である。1/10残光時間は、ルミネセンスの励起を停止した直後を0として、発光輝度が1/10まで減衰するまでに要する時間である。
- [0014] 尚、前記蛍光体は、発光中心が4f-4dの直接遷移型であることが好ましい。また、前記蛍光体は、発光中心が少なくともEu、Ce若しくはYbを含むことが好ましい。
- [0015] 本発明に係る発光装置において、近紫外領域から可視光の短波長領域に主発光ピーク波長を持つ発光素子を用い、前記蛍光体をそれぞれ可視光領域に発光ピーク波長を持つ光を放出する3種以上の蛍光体により構成するようにしてもよい。このように構成すると、それぞれ直接遷移型であり励起応答特性の速い3種以上の蛍光体の発光の混色により発光色を設定することができる。これにより、より演色性の高い所望の発光色の実現でき、DC駆動とパルス駆動の違いにより発光色の変動することがなく、かつ発光素子の駆動電流密度を変更による色ずれ及び演色性の悪化も防止できる。
- [0016] このような波長域の発光素子は、発光層にAlとGaを含む窒化物半導体を有していることが好ましく、これにより輝度の高い発光装置が実現できる。ここで近紫外領域から可視光の短波長領域とは、実質的に視感し難い波長領域、300nmから420nm近傍の領域をいう。
- [0017] また、本発明において、前記蛍光体は、少なくともEuで付活されたアルカリ土類金属ハロゲンアパタイト蛍光体、アルカリ土類金属ホウ酸ハロゲン塩蛍光体、アルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体、少なくともCeで付活されたガーネット構造を有する希土類アルミン酸塩蛍光体、アルカリ土類酸窒化珪素蛍光体、アルカリ土類珪酸塩蛍光体、少なくともEuで付活されたアルカリ土類窒化珪素蛍光体からなる群から選択され

る2種以上又は3種以上であることが好ましい。

[0018] また、3種以上の蛍光体を用いる場合、青紫色領域から青色領域に1以上の発光ピーク波長を持つ光を放出する第1の蛍光体と、青緑色領域から黄緑色領域に1以上の発光ピーク波長を持つ光を放出する第2の蛍光体と、黄色領域から赤色領域に1以上の発光ピーク波長を持つ光を放出する第3の蛍光体とを用いることにより、演色性の高い白色の発光色を実現できる。ここで、青色系領域(純粋な青色領域)は455nm〜485nm、青緑色系領域は485nm〜495nm、緑色系領域は495nm〜548nm、黄緑色系領域は548nm〜573nm、黄色系領域は573nm〜584nm、黄赤系領域は584nm〜610nm、赤色系領域は610nm〜780nmの範囲をいう。これらの色名と色度座標との関係は、JIS Z8110に従う。

[0019] 本発明において、前記第1の蛍光体は、少なくともEuで付活されたアルカリ土類金属ハロゲンアパタイト蛍光体、アルカリ土類金属ホウ酸ハロゲン塩蛍光体、アルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体からなる群から選択される1種以上であることが好ましい。

また、前記第2の蛍光体は、少なくともCeで付活されたガーネット構造を有する希土類アルミン酸塩蛍光体、少なくともEuで付活されたアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体、アルカリ土類酸窒化珪素蛍光体、アルカリ土類珪酸塩蛍光体からなる群から選択される1種以上であることが好ましい。

さらに、前記第3の蛍光体は、少なくともEuで付活されたアルカリ土類窒化珪素蛍光体からなる群から選択される1種以上であることが好ましい。

[0020] また、本発明に係る発光装置では、青色領域(420〜490nm)に主発光ピーク波長を持つ発光素子を用い、前記蛍光体としてYAG系蛍光体を含むようにしても、演色性の高い所望の発光色が実現でき、発光素子の駆動電流密度を変更による色ずれ及び演色性の悪化も防止できる。ここで、YAG系蛍光体とは、ガーネット構造を有する希土類元素により付活された希土類アルミン酸塩蛍光体の総称である。このような波長域の発光素子は、発光層にInとGaを含む窒化物半導体を有していることが好ましい。

[0021] また、本件発明の発光装置では、250nmから420nmまでに主発光ピークを持つ励起光源からの光により、実質的に直接励起される蛍光体を少なくとも2種以上用い

て発光させ、該2種以上の蛍光体の光が混合して各種の発光色を実現する発光装置であって、該2種以上の蛍光体は、結晶性を有する酸窒化物系蛍光体若しくは窒化物系蛍光体を1種以上含むようにしても良い。これにより、高い発光効率を持つ蛍光体を有する発光装置を提供することができる。また、2種以上の蛍光体を組み合わせることにより、広い色調範囲を有する発光装置を提供することができる。さらに、視認し難い励起光源を用いるため、励起光源の色ズレを感じることもなく、色ズレのない発光装置を提供することができる。

[0022] さらに、本発明の発光装置では、420nmから500nmまでに主発光ピークを持つ励起光源からの光により、実質的に直接励起される蛍光体を少なくとも2種以上用いて発光させ、該2種以上の蛍光体の光が混合して各種の発光色を実現する発光装置であって、該2種以上の蛍光体は、結晶性を有する酸窒化物系蛍光体を1種以上含むようにしても良い。これにより、人体に有害性が小さく、高い発光効率を持つ発光装置を提供することができる。また、2種以上の蛍光体を組み合わせることにより、広い色調範囲を有する発光装置を提供することができる。

[0023] また、本発明の発光装置は、さらに、250nmから420nmまでに主発光ピークを持つ励起光源からの光により、実質的に直接励起される直接励起蛍光体(第1の蛍光体)を少なくとも2種以上用いて発光させ、該2種以上の直接励起蛍光体からの光の一部により励起される間接励起蛍光体(第2の蛍光体)を用いて発光させ、該2種以上の直接励起蛍光体の光と、該間接励起蛍光体の光とが混合して各種の発光色を実現する発光装置であって、該2種以上の直接励起蛍光体は、結晶性を有する酸窒化物系蛍光体若しくは窒化物系蛍光体を1種以上含むようにしても良い。これにより、高い発光効率を持つ直接励起蛍光体と、高い発光効率を持つ間接励起蛍光体とを有する発光装置を提供することができる。また、2種以上の直接励起蛍光体と、間接励起蛍光体とを組み合わせることにより、さらに広い色調範囲を有する発光装置を提供することができる。

[0024] 励起光源からの光によって直接励起される2種以上の蛍光体(直接励起蛍光体)は、励起光源からの光による発光効率が、全波長域での最大発光効率の60%以上であることが好ましい。これにより、高い励起効率を有する蛍光体を用いた発光装置を

提供することができる。また、間接励起蛍光体を有する場合には、励起光源である直接励起蛍光体が高効率で発光することにより、間接励起蛍光体による発光も強くなる。

[0025] また、励起光源からの光によって直接励起される2種以上の蛍光体(直接励起蛍光体)は、光を励起源とするとき、250nmから550nmで最大の発光効率を示すものでも良い。これにより、人体に有害性が小さく、発光効率の高い発光装置を作製することができる。使用する励起光源の領域で最大の発光効率となる蛍光体を2種以上使用することにより、蛍光体の特性を最大限効率よく利用した、色調範囲が広く発光輝度の高い発光装置を提供することができる。

[0026] また、前記結晶性を有する酸窒化物系蛍光体は、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第II族元素と、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第IV族元素と、賦活剤Rである希土類元素と、を含む酸窒化物系蛍光体であることが好ましい。この新規な蛍光体を用いることにより、色調範囲が広く、発光輝度の高い発光装置を提供することができる。特に、紫外線領域の励起光源を用いて蛍光体を励起させた場合、青緑色から黄色に発光ピーク波長を有する高輝度の蛍光体用いることにより、発光輝度の高い発光装置を提供することができる。

[0027] 前記窒化物系蛍光体は、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第II族元素と、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第IV族元素と、賦活剤Rである希土類元素と、を含む窒化物系蛍光体であることが好ましい。この新規な蛍光体を用いることにより、更に色調範囲を広くし、発光輝度の高い発光装置を提供することができる。特に、紫外線領域の励起光源を用いて蛍光体を励起させた場合、黄赤色から赤色に発光ピーク波長を有する高輝度の蛍光体用いることにより、発光輝度の高い発光装置を提供することができる。また、演色性の高い発光装置を提供することができる。特に、窒化物系蛍光体は、紫外線領域から可視光の短波長領域の光を吸収することで励起し、黄赤色から赤色の領域に発光するため、赤色成分を補足し、赤色成分の高い、演色性の高い発光装置を提供することができる。

- [0028] 間接励起蛍光体は、賦活剤Rである希土類元素を含むアルミン酸塩蛍光体であることが好ましい。これにより、発光輝度の高い発光装置を提供することができる。
- [0029] 前記励起光源は、発光素子であることが好ましい。これにより、小型で電力効率が良く鮮やかな色の発光をする発光装置を提供することができる。本件発明において、励起光源の発光波長は紫外線領域(＝紫外域)から可視光域にすることができる。視感度特性の低い紫外線領域に主発光ピークを持つ励起光源を用いれば、発光素子の発光波長が変化しても色ズレが生じないため好ましい。即ち、人間の目の感じ方と光の波長には視感度特性による関係が成り立ち、555nmの光の視感度が最も高く、短波長及び長波長に向かうほど視感度が低下する。例えば、励起光源として使用する紫外線領域の光は、視感度の低い部分に属し、実質上使用する蛍光体の発光色によって発光装置の発光色が決定される。また、投入電流の変化等に伴う発光素子の色ズレが生じた場合でも、可視光領域に発光する蛍光体の色ズレが極めて小さく抑えられるため、結果として色調変化の少ない発光装置を提供することができる。ここで紫外線領域とは、可視光よりも短波長の波長域を指し、具体的には400nm以下の波長を指す。紫外域のなかでも250nm以上が好ましく、さらに近紫外域(300nm以上)が好ましい。また、可視域のなかの短波長領域(420nm以下)に主発光ピークを持つ励起光源を用いても、同様の効果が得られる。
- [0030] 一方、励起光源として可視域に主発光ピークを持つ励起光源を用いれば、発光素子の発光による蛍光体の劣化が少ないため好ましい。また、発光素子自身の可視域の発光を利用して所望の発光色を得るため、紫外線領域を発光する発光素子を用いた場合に比べて、蛍光体の種類を減らすことができる。この場合、可視域の中でも視感度の高い420nm以上の光を用いることが好ましい。但し、波長が長すぎるとは蛍光体の励起効率が低下する傾向にあるため、500nm以下であることが好ましい。さらに好ましくは、広義の青色領域(420～490nm)である。尚、本件明細書において、「青色領域」や「青色系領域」は、特に表示がない限り広義の青色領域(420～490nm)を指す。
- [0031] 本発明の発光装置において、可視光領域に2以上の発光ピークを持つようにし、その2以上の発光ピークの少なくとも2つの発光ピーク波長が補色関係にあるようにする

と、容易に白色の発光色が実現できる。ここでいう白色とは、白を中心とする(紫みの)白、(青みの)白、(緑みの)白、(黄みの)白、(薄い)ピンクのみならず、(薄い)紫、(薄い)青紫、(薄い)青、(薄い)青緑、(薄い)緑、(薄い)黄緑、(薄い)黄、(薄い)黄赤、(オレンジ)ピンク、ピンク、(紫みの)ピンクも含む。

[0032] また、本発明に係る発光装置において、平均演色評価数(Ra)が80以上に設定することが可能であり、発光素子の駆動電流密度が変動した場合でも80以上を常に維持できる。例えば、本発明に係る発光装置では、前記発光素子の電流密度を $2.0\text{A}/\text{cm}^2$ から $50.0\text{A}/\text{cm}^2$ まで変化させたとき、平均演色評価数(Ra)が80以上を維持できる。また、特に、特殊演色評価数(R9)が50以上であることが好ましい。これにより、広い色調範囲を有する発光装置を提供することができると共に、演色性に優れた発光装置を提供することもできる。平均演色評価数(Ra)は、CIE及びJISで定められた、試験光源が試験色票No1～No8までの8種に対する特殊演色評価数の平均値である。

図面の簡単な説明

[0033] [図1]図1は、本発明に係る砲弾型の発光装置1を示す図である。

[図2]図2は、直接遷移型の蛍光体と間接遷移型の蛍光体における電流密度に対する発光出力を示すグラフである。

[図3]図3は、酸窒化物系蛍光体及び窒化物系蛍光体の規格化した励起スペクトルを示す図である。

[図4]図4は、紫外線領域に発光する励起光源を用いた場合の実現可能な色調範囲を示すCIE色度図である。

[図5]図5は、青色系領域に発光する励起光源を用いた場合の実現可能な色調範囲を示すCIE色度図である。

[図6]図6は、YAG系蛍光体の規格化した励起スペクトルを示す図である。

[図7]図7は、青色発光素子と1種類のYAG系蛍光体を有する発光装置によって実現可能な色調範囲を示すCIE色度図である。

[図8]図8は、酸窒化物系蛍光体($\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$)の規格化した励起スペクトルを示す図である。

[図9]図9は、酸窒化物系蛍光体($\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$)の規格化した励起スペクトルを示す図である。

[図10]図10は、酸窒化物系蛍光体($\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$)の規格化した励起スペクトルを示す図である。

[図11]図11は、酸窒化物系蛍光体の製造方法を示す工程図である。

[図12]図12は、窒化物系蛍光体($\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$)の規格化した励起スペクトルを示す図である。

[図13]図13は、窒化物系蛍光体($\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$)の規格化した励起スペクトルを示す図である。

[図14]図14は、窒化物系蛍光体($(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$)の規格化した励起スペクトルを示す図である。

[図15]図15は、半導体発光素子において投入電流を変化させたときの発光スペクトルの変動を示す図である。

[図16]図16は、YAG系蛍光体の励起スペクトルを示す図である。

[図17]図17は、窒化物蛍光体の励起スペクトルを示す図である。

[図18A]図18Aは、実施の形態7の発光装置を示す平面図である。

[図18B]図18Bは、実施の形態7の発光装置を示す断面図である。

[図19]図19は、実施の形態8の発光装置を示す図である。

[図20]実施例1〜3の発光装置の発光スペクトルを示す図である。

[図21]実施例11〜13の発光装置の発光スペクトルを示す図である。

[図22]実施例29の発光装置が持つ発光スペクトルを示す図である。

[図23]実施例30の発光装置が持つ発光スペクトルを示す図である。

[図24]実施例31の発光装置が持つ発光スペクトルを示す図である。

[図25]実施例32の発光装置が持つ発光スペクトルを示す図である。

[図26]実施例33の発光装置が持つ発光スペクトルを示す図である。

[図27]比較例12の発光装置が持つ発光スペクトルを示す図である。

符号の説明

[0034] 1 基板

- 2 半導体層
- 3 電極
- 4 バンプ
- 10 発光素子
- 11 蛍光体
- 12 コーティング部材
- 13 リードフレーム
- 13a マウントリード
- 13b インナーリード
- 14 導電性ワイヤ
- 15 モールド部材
- 101 発光素子
- 102 リード電極
- 103 絶縁封止材
- 104 導電性ワイヤ
- 105 パッケージ
- 106 リッド
- 107 窓部
- 108 蛍光体
- 109 コーティング部材
- 201 基板
- 202 下地層
- 203 n型層
- 203a 露出面
- 204 活性層
- 205 p側キャリア閉込め層
- 206 第1p型層
- 207 電流拡散層

208 p側コンタクト層

209 発光部

210 p側電極

210a 電極枝

210b p側パット電極

211a n側電極

211b n側パット電極

発明を実施するための最良の形態

[0035] 以下、本発明に係る蛍光体及びその製造方法を、実施の形態及び実施例を用いて説明する。ただし、本発明は、この実施の形態及び実施例に限定されない。

[0036] 実施の形態1.

本発明に係る実施の形態1の発光装置は、紫外～青色域の光を発光する励起光源と、励起光源からの光により、実質的に直接励起される蛍光体を少なくとも2種以上、好ましくは3種以上用いて発光させ、これらの蛍光体の光が混合して各種の発光色を実現する発光装置である。ここで、特に本実施の形態に係る発光装置では、全ての蛍光体がそれぞれ直接遷移型の発光中心を持つことを特徴とし、これにより、発光素子の電流値の変動に対する発光色の変動(色ずれ)、及び駆動機構の相違(特に、DC駆動とパルス駆動の相違)による発光色の変動を極めて小さく抑えている。具体的な発光装置の一例として、図1を用いて説明する。図1は、本発明に係る発光装置を示す図である。尚、本件明細書において、色名と色度座標との関係は、JIS Z8110を参酌している。

[0037] 具体的には、本発明において用いる直接遷移型の蛍光体は、励起光を照射したときの発光強度が飽和するまでの時間(応答速度)が速いことから、DC駆動とパルス駆動の違いにより、蛍光体間における発光強度比が実質的に変わることはなく、駆動方法による発光色が変動することがない。これに対して、複数の種類の蛍光体を用いる場合において、例えば、直接遷移型の蛍光体と間接遷移型の蛍光体が混在していると、その応答速度の相違により、蛍光体間の強度比が変化してDC駆動であるかパルス駆動であるかの相違による発光色の違いが顕著に現れる。また、複数の種類

の蛍光体を用いるときに、すべての蛍光体を間接遷移型の蛍光体とした場合であっても、励起光の強度に対する発光強度の非線形性及び応答速度が長い上にその速度がまちまちであることに起因して駆動機構による発光色の変動が生じる。また、複数の種類の蛍光体を用いる場合において、間接遷移型の蛍光体が含まれていると、応答速度の相違や発光強度の非線形性等により、同じパルス駆動であっても、パルス幅やデューティ比の違いにより発光色が変化するという問題もある。

[0038] また、複数の種類の蛍光体を用いる場合において、間接遷移型の蛍光体が含まれていると、応答速度の相違や発光強度の非線形性等により、駆動電圧、電流の変化により色ずれが顕著になるという問題もある。しかしながら、本発明のようにすべての蛍光体を直接遷移型の蛍光体とした場合には、各蛍光体の発光強度が励起光に対してそれぞれ直線的でかつ発光出力が投入電流に比例して（線形性に優れている）変化をすることから、後述の実施例により実証するように、投入電流の変化によって各蛍光体間における発光強度のバランスが崩れることがなく、投入電流の変化に対する色ずれも防止できる。このように、本発明に係る発光装置は、直接遷移型の複数の蛍光体を用いて構成することにより、極めて発光色の変動の少ない発光装置を実現している。

[0039] 尚、図2には、直接遷移型の蛍光体である $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ と間接遷移型の蛍光体である $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 及び $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ における投入電流密度に対する発光出力を示している。図2に示すように、直接遷移型の蛍光体である $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ は、投入電流が倍になれば発光出力もほぼ倍になっているのに対して、間接遷移型の蛍光体は投入電流が倍になっても発光出力は倍にはならない。このように、直接遷移型の蛍光体は間接遷移型の蛍光体に比べて極めて線形性に優れている。

[0040] 尚、本発明において、各蛍光体はそれぞれ、発光素子が発光する光の波長とは異なる可視領域の波長の光を発光するものであるが、各蛍光体の励起は発光素子の光に限られるものではない。例えば、含まれる全ての蛍光体がいずれも発光素子の光のみにより励起されるものであってもよいし、一部の蛍光体が発光素子により励起され、他の蛍光体が励起された蛍光体の光のみ又は励起された蛍光体の光と発光素子の光とによって励起されるものであってもよい。例えば、第1～第3の3種類の蛍

光体を含む場合、第1〜第3の蛍光体がいずれも発光素子の光のみにより励起されるものであってもよいし、第1の蛍光体が発光素子により励起され、第2と第3の蛍光体が第1の蛍光体の光のみ又は第1の蛍光体の光と発光素子の光とによって励起されるものであってもよい。このように、複数の蛍光体が2段階で励起される場合には、本発明の構成が特に有効であり、より顕著な効果が得られる。

[0041] 以下、本実施の形態1の発光装置の構成について詳細に説明する。

実施の形態1の発光装置は、図1に示すように、紫外領域の発光素子10と、発光素子10を載置するためのカップを有するカソード側のリードフレーム13aと、リードフレーム13aから離れて設けられたアノード側のリードフレーム13bと、リードフレーム13aのカップ内に設けられた蛍光体11を含むコーティング部材12と、全体を覆う透明のモールド部材15を有してなり、蛍光体11として直接遷移型の複数の蛍光体を用いられている。

[0042] 尚、発光素子10の正の電極3は、導電性ワイヤ14によってリードフレーム13bに接続され、発光素子10の負の電極4は、導電性ワイヤ14によってリードフレーム13aに接続されており、発光素子10、導電性ワイヤ14、リードフレーム13aのカップ及びリードフレーム13bの先端部分が透明のモールド部材15によって覆われている。

[0043] 以上のように構成される実施の形態1の発光装置は、次のようにして製造される。

まず、発光素子10をダイボンダーによって、リードフレーム13aのカップにフェイスアップでダイボンド(接着)する。

ダイボンド後、リードフレーム13をワイヤーボンダーに移送し、発光素子の負電極3をリードフレーム13aのカップの上端部分に金線(導電性ワイヤ)でワイヤーボンドし、正電極3をもう一方のリードフレーム13bにワイヤーボンドする。

[0044] 次に、モールド装置に移送し、モールド装置のディスペンサーでリードフレーム13aのカップ内に蛍光体11及びコーティング部材12を注入する。蛍光体11とコーティング部材12とは、注入前に予め所望の割合に均一に混合しておく。特に、本実施の形態1の発光装置では、主として、複数の蛍光体の発光色により発光装置の発光色が決定される。

[0045] そして、蛍光体11及びコーティング部材12を注入後、予めモールド部材15が注入

されたモールド型枠の中にリードフレーム13を浸漬した後、型枠をはずして樹脂を硬化させると、図1に示すような砲弾型の発光装置が製造できる。

[0046] 以下、本実施の形態1の各要素についてより詳細に説明する。

(蛍光体)

蛍光体11は、発光素子10からの光又は他の蛍光体からの光を吸収して可視光領域に発光ピーク波長を持つ光を放出する、4f-5dなどの直接遷移型の発光中心を持つ、3種以上の直接遷移型の蛍光体からなる。蛍光体11は、励起、吸収から安定発光までの応答速度時間及び1/10残光時間が好ましくは700 μ sec以下、より好ましくは500 μ sec以下、さらに好ましくは200 μ sec以下、よりいっそう好ましくは50 μ sec以下である。尚、直接遷移型であれば、1msec未満でもよい場合もある。蛍光体11は、発光中心にEu若しくはCeまたはYbを含むことが好ましい。

[0047] 蛍光体11として、以下のものを使用することができる。以下、便宜上、主に青色から青緑色系領域に発光色を有する蛍光体を第1の蛍光体、主に緑色から橙色系領域に発光色を有する蛍光体を第2の蛍光体、主に橙色から赤色系領域に発光色を有する蛍光体を第3の蛍光体とするが、賦活剤や第三成分を添加する、若しくは置換するなどにより発光色が異なるため、明確な境界線を示すものではない。

[0048] <第1の蛍光体>

本発明において、第1の蛍光体は、少なくともEuで付活されたアルカリ土類金属ハロゲンアパタイト蛍光体、少なくともEuで付活されたアルカリ土類金属ホウ酸ハロゲン塩蛍光体、少なくともEuで付活されたアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体、少なくともEuもしくはCeで付活されたアルカリ土類金属酸窒化ケイ素塩蛍光体もしくはアルカリ土類金属窒化ケイ素塩蛍光体などを使用することができるが、これに限られない。

[0049] より具体的には、少なくともEuで付活されたアルカリ土類金属ハロゲンアパタイト蛍光体として、例えば、次の(1)〜(4)の蛍光体が挙げられる。

(1) $(M1_{1-a-b} Eu_a L1_b)_{10} (PO_4)_6 Q_2$ で表される蛍光体。

ここで、M1は、Mg、Ca、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも一種であり、L1は、Mn、Fe、Cr、Snから選択される少なくとも一種であり、Qはハロゲン元素であるF、C

1、Br、Iから選択される少なくとも一種である。

また、 $0.0001 \leq a \leq 0.5$ 、 $0.0001 \leq b \leq 0.5$ である。

(2) $(M1_{1-a} Eu_a)_{10} (PO_4)_6 Q_2$: で表される蛍光体。

ここで、M1は、Mg、Ca、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも一種であり、Qはハロゲン元素であるF、Cl、Br、Iから選択される少なくとも一種である。

また、 $0.0001 \leq a \leq 0.5$ である

(3) $(M1_{1-a-b} Eu_a Mn_b)_{10} (PO_4)_6 Q_2$: で表される蛍光体。

ここで、M1は、Mg、Ca、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも一種であり、Qはハロゲン元素であるF、Cl、Br、Iから選択される少なくとも一種である。

また、 $0.0001 \leq a \leq 0.5$ 、 $0.0001 \leq b \leq 0.5$ である。

(4) $(M2_{1-a-c} Eu_a Ba_c)_{10} (PO_4)_6 Q_2$: で表される蛍光体。

ここで、M2は、Mg、Ca、Sr、Znから選択される少なくとも一種であり、Qはハロゲン元素であるF、Cl、Br、Iから選択される少なくとも一種である。

また、 $0.0001 \leq a \leq 0.5$ 、 $0.10 \leq c \leq 0.98$ である。

[0050] 少なくともEuで付活されたアルカリ土類金属ホウ酸ハロゲン塩蛍光体としては、例えば、次の(5)(6)の蛍光体が挙げられる。

(5) $(M1_{1-a} Eu_a)_{25} B_5 O_9 Q$ で表される蛍光体。

ここで、M1は、Mg、Ca、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも一種であり、Qはハロゲン元素であるF、Cl、Br、Iから選択される少なくとも一種である。

また、 $0.0001 \leq a \leq 0.5$ である。

(6) $(M1_{1-a-b} Eu_a Mn_b)_{25} B_5 O_9 Q$ で表される蛍光体。

ここで、M1は、Mg、Ca、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも一種であり、Qはハロゲン元素であるF、Cl、Br、Iから選択される少なくとも一種である。

また、 $0.0001 \leq a \leq 0.5$ 、 $0.0001 \leq b \leq 0.5$ である。

[0051] 少なくともEuで付活されたアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体としては、例えば、次の(7)(8)の蛍光体が挙げられる。

(7) $M3_{1-a} Eu_a MgAl_{10} O_{17}$ で表される蛍光体。

ここで、M3は、Ca、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも一種であり、 $0.0001 \leq a$

≤ 0.5 である。

(8) $M3_{1-a} Eu_a Mg_{1-b} Mn_b Al_{10} O_{17}$ で表される蛍光体。

ここで、M3は、Ca、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも一種である。

また、 $0.0001 \leq a \leq 0.5$ 、 $0.0001 \leq b \leq 0.5$ である。

[0052] <第2の蛍光体>

また、本発明において、第2の蛍光体は、少なくともセリウムで付活されたガーネット構造を有する希土類アルミン酸塩系蛍光体、少なくともEuで付活されたアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体、少なくともEuで付活されたアルカリ土類金属珪酸塩蛍光体、少なくともEuもしくはCeで付活されたアルカリ土類金属酸窒化珪素蛍光体、少なくともEuもしくはCeで付活されたアルカリ土類金属硫化ガリウム蛍光体、ZnS:Cu、ZnS:Mn、 α -サイアロン系蛍光体、 $Ca_3 Sc_2 Si_3 O_{12}$:Ceなどを使用することができるが、これに限られない。

[0053] 具体的には、少なくともセリウムで付活されたガーネット構造を有する希土類アルミン酸塩系蛍光体としては、例えば、 $Lu_3 Al_5 O_{12}$:Ce、 $(Y, Ga)_3 Al_5 O_{12}$:Ce、 $Y_3 Al_5 O_{12}$:Ce、Pr、 $Y(Al, Ga)_5 O_{12}$:Ceが挙げられる。中でも、アルミニウム・ガーネット系蛍光体が好ましく、イットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体がより好ましい。

[0054] 少なくともEuで付活されたアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体としては、例えば、次の(9)～(12)の蛍光体が挙げられる。

(9) $M1_{1-a} Eu_a Al_2 O_4$ で表される蛍光体。

ここで、M1は、Mg、Ca、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも一種であり、 $0.0001 \leq a \leq 0.5$ である。

(10) $M1_{1-a-b} Eu_a Mn_b Al_2 O_4$ で表される蛍光体。

ここで、M1は、Mg、Ca、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも一種であり、 $0.0001 \leq a \leq 0.5$ 、 $0.0001 \leq b \leq 0.5$ である。

(11) $(M1_{1-a} Eu_a) Al_{14} O_{25}$ で表される蛍光体。

ここで、M1は、Mg、Ca、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも一種であり、 $0.0001 \leq a \leq 0.5$ である。

(12) $(M1_{1-a-b} Eu_a Mn_b) Al_{14} O_{25}$ で表される蛍光体。

ここで、M1は、Mg、Ca、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも一種であり、 $0.0001 \leq a \leq 0.5$ 、 $0.0001 \leq b \leq 0.5$ である。

[0055] また、少なくともEuで付活されたアルカリ土類金属珪酸塩蛍光体としては、例えば、次の(13)(14)の蛍光体が挙げられる。

(13) $(M1_{1-a} Eu_a)_2 SiO_4$ で表される蛍光体。

ここで、M1は、Mg、Ca、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも一種であり、 $0.0001 \leq a \leq 0.5$ である。

(14) $(M1_{1-a-b} Eu_a Mn_b)_2 SiO_4$ で表される蛍光体。

ここで、M1は、Mg、Ca、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも一種であり、 $0.0001 \leq a \leq 0.5$ 、 $0.0001 \leq b \leq 0.5$ である。

[0056] さらに、少なくともEuもしくはCeで付活されたアルカリ土類金属窒化珪素蛍光体としては、例えば、 $(M1_{1-a} Eu_a)_2 SiO_2 N_2$ で表される蛍光体が挙げられる。ここで、M1は、Mg、Ca、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも一種であり、 $0.0001 \leq a \leq 0.5$ である。より具体的には、 $BaSi_2O_2N_2:Eu$ 、 $(Sr, Ca)Si_2O_2N_2:Eu$ などである。

[0057] また、少なくともEuもしくはCeで付活されたアルカリ土類金属硫化ガリウム蛍光体としては、例えば、 $(M1_{1-a} Eu_a)_2 Ga_2 S_4$ で表される蛍光体が挙げられる。ここで、M1は、Mg、Ca、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも一種であり、 $0.0001 \leq a \leq 0.5$ である。

[0058] <第3の蛍光体>

本発明において、第3の蛍光体としては、少なくともEuで付活された単斜晶、もしくは斜方晶のアルカリ土類金属窒化珪素蛍光体、例えば、 $Ca_2Si_5N_8:Eu$ 、 $Sr_2Si_5N_8:Eu$ 、 $Ba_2Si_5N_8:Eu$ 、 $(Ca, Sr)_2Si_5N_8:Eu$ などを用いることが好ましいが、次の(15)～(18)の蛍光体を用いることもできる。

(15) $(M1_{1-a} Eu_a)_2 S$ で表されるアルカリ土類金属硫化物蛍光体。

ここで、M1は、Mg、Ca、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも一種であり、 $0.0001 \leq a \leq 0.5$ である。

(16) $(M1_{1-a-b} Eu_a Mn_b)_2 S$ で表されるアルカリ土類金属硫化物蛍光体。

ここで、M1は、Mg、Ca、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも一種であり、 $0.0001 \leq a \leq 0.5$ 、 $0.0001 \leq b \leq 0.5$ である。

$1 \leq a \leq 0.5$ 、 $0.0001 \leq b \leq 0.5$ である。

(17) 例えば、 LiEuW_2O_8 などのアルカリ金属タングステン酸塩蛍光体。

(18) 少なくともEuで付活されたアルカリ金属ホウ酸塩蛍光体。

[0059] 上記蛍光体の代表的な組成における応答速度時間は後述の表24に示すが、いずれも応答時間は短い。本発明では、このような直接遷移型の発光中心を含む種々の蛍光体を用いることができる。また、上記蛍光体以外の蛍光体であって、同様の性能、効果を有する蛍光体も使用することができる。

[0060] 上記蛍光体の組合せとして、種々の色味の発光装置を製造することができるが、使用用途が広範な白色系に発光する発光装置が好ましい。白色系に発光する発光装置として、例えば、青色光を発光する第1の蛍光体と緑色光を発光する第2の蛍光体と赤色光を発光する第3の蛍光体とを所定の割合で混合したものを使用することができる。この時、第2の蛍光体及び／または第3の蛍光体は、発光素子からの光により強く励起されるものに限られず、発光素子により励起され青色光に発光する第1の蛍光体からの光により強く励起され、第1の蛍光体よりも長波長側の光を放出するものでもよい。蛍光体によっては、近紫外領域の光により励起され難いが、青色系領域の光により励起され易い励起スペクトルを持つ蛍光体もあるからである。

[0061] また、青色光を発光する第1の蛍光体と緑色光を発光する第2の蛍光体と黄色光を発光する第2の蛍光体と、赤色光を発光する第3の蛍光体とを所定の割合で混合したものを使用することもできる。また、青色光を発光する第1の蛍光体と黄色光を発光する第2の蛍光体と赤色光を発光する第3の蛍光体とを所定の割合で混合したものを使用することができる。さらに、青色光を発光する第1の蛍光体と黄色光を発光する第2の蛍光体とを所定の割合で混合したものを使用することができる。例えば、第1の蛍光体である青色に発光する $(\text{Sr}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}$ 、第2の蛍光体である緑色から黄色に発光する $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、又は $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ と、第3の蛍光体である赤色に発光する $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ と、からなる蛍光体11を使用することによって、演色性の良好な白色に発光する発光装置を提供することができる。これは、色の三原色である赤・青・緑を使用しているため、それぞれの蛍光体の配合比を変えることのみで、所望の白色光を実現することができる。

[0062] 他の具体例を以下に挙げる。

<青色発光素子との組合せ例>

—発光素子:

青色(420–490nm、例えば、波長450nm)の光を発光する発光素子

—第1の蛍光体:

$(M1_{1-a} Eu_a) Al_4 O_{14}^{25}$ (M1は、Mg、Ca、Ba、SrおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、 a は $0.0001 \leq a \leq 0.5$ を満たす数を表す。)、 $(M1_{1-a} Eu_a) Si_2 O_2 N_2$ (M1は、Mg、Ca、Ba、SrおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、 a は $0.0001 \leq a \leq 0.5$ を満たす数を表す。)、 $M3_{1-a} Eu_a Mg_{1-b} Mn_b Al_{10} O_{17}$ (M3は、Ca、Ba、SrおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、 a は $0.0001 \leq a \leq 0.5$ を満たす数を表し、 b は $0.0001 \leq b \leq 0.5$ を満たす数を表す。)および $M1_{1-a} Eu_a Al_2 O_4$ (M1は、Mg、Ca、Ba、SrおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、 a は $0.0001 \leq a \leq 0.5$ を満たす数を表す。)からなる群から選ばれる少なくとも1種。

—第2の蛍光体:

$(Re_{1-x} Sm_x) (Al_{1-y} Ga_y) O_{12}$:Ce (Reは、Y、GdおよびLaからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、 x は $0 \leq x < 1$ を満たす数を表し、 y は $0 \leq y \leq 1$ を満たす数を表す。)および／または $(M1_{1-a} Eu_a) Si_2 O_2 N_2$ (M1は、Mg、Ca、Ba、SrおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、 a は $0.0001 \leq a \leq 0.5$ を満たす数を表す。))。

—第3の蛍光体:

$M_2 Si_5 N_8$:Eu (Mは、Sr、Ca、Ba、MgおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも1種を表す。))。

[0063] このような組合せの発光装置にすれば、蛍光体に起因して生じることがある電極(パッケージ及び発光素子の電極)及びワイヤー等に対する悪影響や蛍光体層を形成する際の蛍光体に起因するガス発生が生じることもなく、温度特性、励起効率に優れ、発光素子の駆動電流密度条件を変更した場合でも、発光色の変動がなく、演色性の高い発光装置を提供することができる。

[0064] <近紫外～可視光のうち短波長を発光する発光素子との組合せ例>

—発光素子:

近紫外～可視光のうち比較的短波長の光(300–420nm、例えば、波長400nm)の光を発光する発光素子。

—第1の蛍光体(1):

$(M1_{1-a} Eu_a)_{10} (PO_4)_6 Q_2$ (M1は、Mg、Ca、Ba、SrおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、Qは、F、Cl、BrおよびIからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、aは0.0001 \leq a \leq 0.5を満たす数を表す。)、 $(M1_{1-a} Eu_a)_{25} B_2 O_9 Q$ (M1は、Mg、Ca、Ba、SrおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、Qは、F、Cl、BrおよびIからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、aは0.0001 \leq a \leq 0.5を満たす数を表す。)および $M3_{1-a} Eu_a Mg_{10} Al_{17} O_{17}$ (M3は、Ca、Ba、SrおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、aは0.0001 \leq a \leq 0.5を満たす数を表す。)からなる群から選ばれる少なくとも1種。

—第1の蛍光体(2):

$(M1_{1-a} Eu_a)_{14} Al_4 O_{25}$ (M1は、Mg、Ca、Ba、SrおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、aは0.0001 \leq a \leq 0.5を満たす数を表す。)、 $(M1_{1-a} Eu_a)_2 Si_2 O_2 N_2$ (M1は、Mg、Ca、Ba、SrおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、aは0.0001 \leq a \leq 0.5を満たす数を表す。)、 $M3_{1-a} Eu_a Mg_{1-b} Mn_b Al_{10} O_{17}$ (M3は、Ca、Ba、SrおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、aは0.0001 \leq a \leq 0.5を満たす数を表し、bは0.0001 \leq b \leq 0.5を満たす数を表す。)および $M1_{1-a} Eu_a Al_2 O_4$ (M1は、Mg、Ca、Ba、SrおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、aは0.0001 \leq a \leq 0.5を満たす数を表す。)からなる群から選ばれる少なくとも1種。

—第2の蛍光体:

$(Re_{1-x} Sm_x)_3 (Al_{1-y} Ga_y)_5 O_{12} : Ce$ (Reは、Y、GdおよびLaからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、xは0 \leq x $<$ 1を満たす数を表し、yは0 \leq y \leq 1を満たす数を表す。)および／または $(M1_{1-a} Eu_a)_2 Si_2 O_2 N_2$ (M1は、Mg、Ca、Ba、SrおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、aは0.0001 \leq a \leq 0.5を満たす数を表す)

。)。

—第3の蛍光体:

$M_2Si_5N_8:Eu$ (Mは、Sr、Ca、Ba、MgおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも1種を表す。)。

- [0065] このような構成の発光装置によれば、蛍光体に起因して生じることがある電極(パッケージ及び発光素子の電極)及びワイヤー等に対する悪影響や蛍光体層を形成する際の蛍光体に起因するガス発生が生じることなく、温度特性、励起効率に優れ、発光素子の駆動電流密度条件を変更した場合でも、発光色の変動がなく、演色性の高い発光装置を提供することができる。
- [0066] また、第1の蛍光体の含有量は、全蛍光体に対して、5重量%以上であるのが好ましく、かつ70重量%以下であるのが好ましく、上限は、50重量%以下であるのがより好ましく、30重量%以下であるのがさらに好ましい。第2の蛍光体の含有量は、全蛍光体に対して、3重量%以上であるのが好ましく、かつ80重量%以下であるのが好ましく、上限は、50重量%以下であるのがより好ましく、15重量%以下であるのがさらに好ましい。第3の蛍光体の含有量は、全蛍光体に対して、1重量%以上であるのが好ましく、かつ70重量%以下であるのが好ましく、上限は、40重量%以下であるのがより好ましく、10重量%以下であるのがさらに好ましい。
- [0067] 上記蛍光体11の粒径は、 $1\mu m$ 〜 $20\mu m$ の範囲が好ましく、より好ましくは $2\mu m$ 〜 $8\mu m$ である。特に、 $5\mu m$ 〜 $8\mu m$ が好ましい。 $2\mu m$ より小さい粒径を有する蛍光体は、凝集体を形成しやすい傾向にある。一方、 $5\mu m$ 〜 $8\mu m$ の粒径範囲の蛍光体は、光の吸収率及び変換効率が高い。このように、光学的に優れた特徴を有する粒径の大きな蛍光体を含有させることにより、発光装置の量産性が向上する。
- [0068] ここで粒径は、空気透過法で得られる平均粒径を指す。具体的には、気温 $25^{\circ}C$ 、湿度70%の環境下において、 $1cm^3$ 分の試料を計り取り、専用の管状容器にパッキングした後、一定圧力の乾燥空気を流し、差圧から比表面積を読みとり、平均粒径に換算した値である。本発明で用いられる蛍光体の平均粒径は $2\mu m$ 〜 $8\mu m$ の範囲であることが好ましい。また、この平均粒径値を有する蛍光体が、頻度高く含有されていることが好ましい。また、粒度分布も狭い範囲に分布しているものが好ましく、特に

、微粒子 $2\mu\text{m}$ 以下の少ないものが好ましい。このように粒径、及び粒度分布のバラツキが小さい蛍光体を用いることにより、より色ムラが抑制され、良好な色調を有する発光装置が得られる。

[0069] 以上説明した蛍光体は、その組成および組成比の選択により、各組成に応じて青色から赤色の範囲において色度を自由に調整できる他、その励起スペクトルや励起効率等を比較的広い範囲で調整できる。

[0070] (コーティング部材)

コーティング部材12(光透光性材料)は、リードフレーム13のカップ内に設けられるものであり発光素子10の発光を変換する蛍光体11と混合して用いられる。コーティング部材12の具体的材料としては、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、シリコーン樹脂などの温度特性、耐候性に優れた透明樹脂、金属アルコキシドなどからゾルゲル法により生成される透光性無機部材、ガラス、無機バインダーなどが用いられる。また、蛍光体11と共に拡散剤、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウムなどを含有させても良い。また、光安定化剤や着色剤を含有させても良い。また、無機バインダーを用いることもできる。

[0071] さらに、コーティング部材12には蛍光体11と共に、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、酸化チタン等からなる透光性フィラーを含有させてもよい。蛍光体11およびコーティング部材12からなる蛍光体層の成形にあたって、印刷成形を用いる場合には、透光性フィラーの含有量は、樹脂と蛍光体の量の合計を100重量部としたとき、0重量部より大きく200重量部以下であることが好ましい。また、ディスペンス成形を用いる場合には、透光性フィラーの含有量は、樹脂と蛍光体の量の合計を100重量部としたとき、0重量部より大きく50重量部以下であることが好ましく、キャップ等の形状とする樹脂成形を用いる場合は、透光性フィラーの含有量は、樹脂と蛍光体の量の合計を100重量部としたとき、0重量部より大きく400重量部以下であることが好ましい。

[0072] (励起光源)

励起光源は、紫外から可視光に主発光ピーク波長を有するものを使用することが好ましい。励起光源の波長としては、250nm〜500nmの領域が好ましい。特に、290

nm〜470nmの範囲が好ましい。より好ましくは、視感度特性の低い340nm〜420nmの範囲である。また、該範囲に主発光ピーク波長を有する励起光源であれば、半導体発光素子やランプ、電子ビーム、プラズマ、ELなどをエネルギー源とするものでも使用でき、特に限定されない。半導体発光素子を用いることが好ましい。

[0073] 実施の形態1の発光素子は、例えば、サファイアからなる基板1と、その上に形成された半導体層2と、その半導体層2の同一平面側に形成された正負の電極が形成されている。前記半導体層2は発光層(図示しない)を含む複数の層からなり、この発光層から光が出力される。

[0074] 紫外から可視光領域の500nm以下の光の発光が可能な半導体発光素子の材料として、BN、SiC、ZnSeやGaN、InGaN、InAlGa_N、AlGa_N、BAlGa_N、BInAlGa_Nなど種々の半導体を挙げることができる。これらの元素に不純物元素としてSiやZnなどを含有させ発光中心とすることもできる。蛍光体を効率良く励起できる紫外領域から可視光の短波長を効率よく発光可能な発光層の材料として特に適した材料として、窒化物半導体(例えば、AlやGaを含む窒化物半導体、InやGaを含む窒化物半導体として $\text{In}_X\text{Al}_Y\text{Ga}_{1-X-Y}\text{N}$ 、 $0 < X < 1$ 、 $0 < Y < 1$ 、 $X + Y \leq 1$)が挙げられる。

[0075] また、発光素子の好ましい構造としては、MIS接合、PIN接合やpn接合などを有するホモ構造、ヘテロ構造あるいはダブルヘテロ構成のものが挙げられる。半導体発光素子では、半導体層の材料やその混晶比によって発光波長を種々選択することができる。また、活性層を量子効果が生ずる薄膜に形成させた単一量子井戸構造や多重量子井戸構造とすることでより出力を向上させることもできる。

[0076] 窒化物半導体を使用した場合、基板としては、サファイア、スピネル、SiC、Si、ZnO、GaAs、GaN等の材料が好適に用いられる。結晶性の良い窒化物半導体を量産性よく形成するためにはサファイア基板を利用することが好ましい。このサファイア基板上にHVPE法やMOCVD法などを用いて窒化物半導体を成長させることができる。この場合、好ましくはサファイア基板上にGa_N、Al_N、GaAl_N等の低温で成長させ非単結晶となるバッファ層を形成しその上にpn接合を有する窒化物半導体を形成させる。

[0077] [紫外発光の発光素子の例]

窒化物半導体を使用したpn接合を有する紫外領域の光を効率よく発光可能な発光素子例として、以下のような構造が挙げられる。

その構造例では、まず、バッファ層上に、サファイア基板のオリフラ面と略垂直にSiO₂をストライプ状に形成する。次に、ストライプ上にHVPE法を用いてGaNをELOG (Epitaxial Lateral Over Grows GaN)成長させる。続いて、MOCVD法により、n型窒化ガリウムで形成した第1のコンタクト層、n型窒化アルミニウム・ガリウムで形成させた第1のクラッド層、窒化インジウム・アルミニウム・ガリウムの井戸層と窒化アルミニウム・ガリウムの障壁層を複数積層させた多重量子井戸構造の活性層、p型窒化アルミニウム・ガリウムで形成した第2のクラッド層、p型窒化ガリウムで形成した第2のコンタクト層を順に積層させることによりダブルヘテロ構造を構成する。この構造では、活性層をリッジストライプ形状としガイド層で挟むと共に共振器端面を設け本発明に利用可能な半導体レーザー素子とすることもできる。

[0078] [青色発光する発光素子の例]

発光素子10は、上述の紫外発光の発光素子と異なる青色系に発光する発光素子を使用することもできる。青色系に発光する発光素子10は、III族窒化物系化合物発光素子であることが好ましい。発光素子10は、例えばサファイア基板1上にGaNバッファ層を介して、Siがアンドープのn型GaN層、Siがドーピングされたn型GaNからなるn型コンタクト層、アンドープGaN層、多重量子井戸構造の発光層(GaN障壁層/InGaN井戸層の量子井戸構造)、Mgがドーピングされたp型GaNからなるp型GaNからなるpクラッド層、Mgがドーピングされたp型GaNからなるp型コンタクト層が順次積層された積層構造を有し、以下のように電極が形成されている。但し、この構成と異なる発光素子も使用できる。pオーミック電極は、p型コンタクト層上のほぼ全面に形成され、そのpオーミック電極上の一部にpパッド電極が形成される。また、n電極は、エッチングによりp型コンタクト層からアンドープGaN層を除去してn型コンタクト層の一部を露出させ、その露出された部分に形成される。

[0079] なお、本実施の形態では、多重量子井戸構造の発光層を用いたが、本発明は、これに限定されるものではなく、例えば、InGaNを利用した単一量子井戸構造としても良いし、Si、ZnがドーピングされたGaNを利用しても良い。また、発光素子10、101の発

光層は、Inの含有量を変化させることにより、420nmから490nmの範囲において主発光ピーク波長を変更することができる。また、発光ピーク波長は、上記範囲に限定されるものではなく、360nm～550nmに発光ピーク波長を有しているものを使用することができる。

[0080] 窒化物半導体は、不純物をドーブしない状態でn型導電性を示すが、発光効率を向上させることを目的として、所定のキャリア濃度のn型窒化物半導体を形成することが好ましく、その場合には、n型ドーパントとしてSi、Ge、Se、Te、C等を適宜導入する。一方、p型窒化物半導体を形成する場合は、p型ドーパントであるZn、Mg、Be、Ca、Sr、Ba等をドーブする。窒化物半導体は、p型ドーパントをドーブしただけではp型化しにくいいためp型ドーパントを導入した後に、炉による加熱やプラズマ照射等により低抵抗化させることが好ましい。サファイア基板をそのまま残して、正負の電極を形成する場合には、第1のコンタクト層の表面までp型側から一部をエンチングし、同一面側にp型及びn型の両方のコンタクト層を露出させる。そして、各コンタクト層上にそれぞれ電極を形成した後、ウェハーをチップ状にカットすることにより窒化物半導体発光素子(チップ)が作製される。

[0081] 本実施の形態1では、量産性よく形成させるためには、蛍光体11を発光素子10に固着する際に、樹脂を利用して形成することが好ましい。この場合、蛍光体11からの発光波長と透光性樹脂の劣化等を考慮して、発光素子10は紫外域に発光スペクトルを有し、その発光ピーク波長が360nm以上420nm以下のものや、450nm以上470nm以下のものを使用することが好ましい。また、青色発光素子を用いているが、コーティング部材又はモールド部材として、透光性の樹脂を用いる場合には、窒化物蛍光体の励起波長と透光性の樹脂の劣化の両方を考慮して、発光素子の発光波長は450nm以上470nm以下に設定することが好ましい。

[0082] また、本発明に係る発光装置において、後述の実施の形態7のように青色発光素子以外を用いる場合には、窒化物蛍光体の励起波長と透光性の樹脂の劣化の両方を考慮して、発光素子の発光波長は、その主発光ピーク波長が360nm以上420nm以下に設定することが好ましい。

[0083] また、半導体発光素子は、不純物濃度 $10^{17} \sim 10^{20} / \text{cm}^3$ で形成されるn型コンタク

ト層のシート抵抗 R_n と、透光性p電極のシート抵抗 R_p とが、 $R_p \geq R_n$ の関係となるように調節されていることが好ましい。n型コンタクト層は、例えば膜厚3〜10 μm 、より好ましくは4〜6 μm に形成されると好ましく、そのシート抵抗 R_n は10〜15 Ω/\square と見積もられることから、このときの R_p は前記シート抵抗値以上のシート抵抗値を有するように薄膜に形成するとよい。具体的には、透光性p電極は、膜厚が150 μm 以下の薄膜で形成されることが好ましい。また、p電極は金属以外のITO、ZnOも使用することができる。ここで透光性p電極の代わりに、メッシュ状電極などの複数の光取り出し用開口部を備えた電極も使用することができる。

[0084] また、透光性p電極が、金および白金族元素の群から選択された1種と、少なくとも1種の他の元素とから成る多層膜または合金で形成される場合には、含有されている金または白金族元素の含有量により透光性p電極のシート抵抗の調整をすると安定性および再現性が向上される。金または金属元素は、本発明に使用する半導体発光素子の波長領域における吸収係数が高いので、透光性p電極に含まれる金又は白金族元素の量は少ないほど透過性がよくなる。従来の半導体発光素子はシート抵抗の関係が $R_p \leq R_n$ であったが、 $R_p \geq R_n$ にすれば、透光性p電極は従来のものと比較して薄膜に形成されることとなるが、このとき金または白金族元素の含有量を減らすことで薄膜化が容易に行える。

[0085] 上述のように、本発明で用いられる半導体発光素子は、n型コンタクト層のシート抵抗 $R_n \Omega/\square$ と、透光性p電極のシート抵抗 $R_p \Omega/\square$ とが、 $R_p \geq R_n$ の関係を成していることが好ましい。半導体発光素子として形成した後に R_n を測定するのは難しく、 R_p と R_n との関係を知るのは実質上不可能であるが、発光時の光強度分布の状態からどのような R_p と R_n との関係になっているのかを知ることができる。

[0086] 透光性p電極とn型コンタクト層とが $R_p \geq R_n$ の関係であるとき、前記透光性p電極上に接して延長伝導部を有するp側台座電極を設けると、さらなる外部量子効率の向上を図ることができる。延長伝導部の形状及び方向に制限はなく、延長伝導部が直線状である場合、光を遮る面積が減るので好ましいが、メッシュ状でもよい。また形状は、直線状以外に、曲線状、格子状、枝状、鉤状でもよい。このときp側台座電極の総面積に比例して遮光効果が増大するため、遮光効果が発光増強効果を上回らない

ように延長導電部の線幅及び長さを設計するのがよい。

[0087] (リードフレーム)

リードフレーム13は、マウントリード13aとインナーリード13bとから構成される。

[0088] マウントリード13aは、発光素子10を配置させるカップを有するものである。マウントリード13aのカップ内に発光素子10を複数配置してマウントリード13aを複数の発光素子10の共通電極として利用することもできる。この場合、十分な電気伝導性と導電性ワイヤ14との接続性が求められる。発光素子10とマウントリード13aのカップとのダイボンド(接着)は、熱硬化性樹脂などによって行うことができる。熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、イミド樹脂などが挙げられる。また、無機バインダーを用いることもできる。また、発光素子の電極とリード電極とを対向させて接続させる構造として、発光素子10とマウントリード13aとをダイボンドすると共に電氣的接続を行うには、Agペーストと、カーボンペースト、金属バンプなどを用いることができる。

[0089] インナーリード13bは、マウントリード13a上に配置された発光素子10の他方の電極3と導電性ワイヤ14によって電氣的接続されるものである。インナーリード13bは、マウントリード13aとの電氣的接触によるショートを避けるため、マウントリード13aから離れた位置に配置される。マウントリード13a上に複数の発光素子10を設けた場合は、各導電性ワイヤ同士が接触しないようにワイヤーボンディングしやすいように構成する必要がある。インナーリード13bは、マウントリード13aと同様の材質を用いることが好ましく、鉄、銅、鉄入り銅、金、白金、銀やそれらの合金などを用いることができる。

[0090] (導電性ワイヤ)

導電性ワイヤ14は、発光素子10の電極3とリードフレーム13とを電氣的に接続するものである。導電性ワイヤ14は、電極3とオーミック性、機械的接続性、電気導電性及び熱伝導性が良いものが好ましい。導電性ワイヤ14の具体的材料としては、金、銅、白金、アルミニウムなどの金属及びそれらの合金などが好ましい。

[0091] (モールド部材)

モールド部材15は、発光素子10、蛍光体11、コーティング部材12、リードフレーム13及び導電性ワイヤ14などを外部から保護するために設けられている。モールド部

材15は、外部からの保護目的の他に、視野角を広げたり、発光素子10からの指向性を緩和したり、発光を収束、拡散させたりする目的も併せ持っている。モールド部材は、これらの目的を達成するために適した形状にすることができる。例えば、モールド部材15は、凸レンズ形状、凹レンズ形状の他、複数積層する構造であっても良い。モールド部材15の具体的材料としては、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、シリコーン樹脂、金属アルコキシドなどからゾルゲル法により生成される透光性無機部材、ガラスなどの透光性、耐候性、温度特性に優れた材料を使用することができる。モールド部材15には、拡散剤、着色剤、紫外線吸収剤や蛍光体を含有させることもできる。拡散剤としては、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウム等が好ましい。コーティング部材12との材質の反発性を少なくするため、屈折率を考慮するため、同材質を用いることが好ましい。

[0092] 実施の形態2.

本発明に係る実施の形態2の発光装置は、実施の形態1の発光装置において、特に、発光素子として青色発光素子を用い、第2の蛍光体としてイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体により(YAG系蛍光体)を用いて構成したものである。尚、その他の点は、実施の形態1と同様である。

[0093] 本実施の形態2の発光装置は、青色(例えば、波長460nm)の光を発光する発光素子と、その青色の光によって励起されてより長波長の光を発光する少なくとも2種類の蛍光体を用い、発光素子の青色の光と蛍光体がそれぞれ発光する光との混色により所望の発光色が実現されている。

[0094] 以上のように構成された実施の形態2の発光装置は、2種類以上の蛍光体がそれぞれ直接遷移型であることから、実施の形態1と同様、発光素子の電流値の変動に対する発光色の変動(色ずれ)、及び駆動機構の相違(特に、DC駆動とパルス駆動の相違)による発光色の変動を極めて小さく抑えている。

[0095] 以下、イットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体(YAG系蛍光体)等についてより詳細に説明する。

[0096] 本実施の形態に用いられるイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体(YAG系蛍光体)は、Yなどの希土類元素とAlなどのIII族元素を含むガーネット構造の総称で

あり、希土類元素から選択された少なくとも一種の元素で付活された蛍光体であり、
発光素子10から発光される青色光で励起されて発光する。

- [0097] YAG系蛍光体としては、例えば、 $(\text{Re}_{1-x}\text{Sm}_x)_3(\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y)_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ ($0 \leq x < 1$, $0 \leq y \leq 1$ 、但し、Reは、Y、Gd、Laからなる群から選択される少なくとも一種の元素である。)等が挙げられる。

$(\text{Re}_{1-x}\text{Sm}_x)_3(\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y)_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 蛍光体は、ガーネット構造のため、熱、光及び水分に強く、特に、高輝度で長時間使用する場合に好適である。また、励起スペクトルのピークを470nm付近に設定することができる。発光ピークは530nm付近にあり、720nmまで裾を引くブロードな発光スペクトルが得られる。

特に、YAG系蛍光体は、Al、Ga、In、Y、La及びGdやSmの含有量が異なる2種類以上の $(\text{Re}_{1-x}\text{Sm}_x)_3(\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y)_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 蛍光体を混合させることにより、RGBの波長成分を増やすことができる。また、現在のところ半導体発光素子の発光波長には、バラツキが生ずるものがあるが、2種類以上の蛍光体を混合することにより、所望の白色系の混色光等を得ることができる。つまり、発光素子の発光波長に合わせて色度点の異なる蛍光体を組み合わせることにより、それらの蛍光体間と発光素子とで結ばれる色度図上の任意の点の光を発光させることができる。

- [0098] またアルミニウム・ガーネット系蛍光体とは、Alを含み、かつY、Lu、Sc、La、Gd、Tb、Eu及びSmから選択された少なくとも一つの元素と、Ga及びInから選択された一つの元素とを含み、希土類元素から選択された少なくとも一つの元素で賦活された蛍光体であり、可視光や紫外線で励起されて発光する蛍光体である。

- [0099] ガーネット構造を有するこの種の蛍光体は、Alの一部をGaで置換することで、発光スペクトルが短波長側にシフトし、また組成のYの一部をGd及び／又はLaで置換することで、発光スペクトルが長波長側へシフトする。このように組成を変化することで発光色を連続的に調節することが可能である。したがって、長波長側の強度がGdの組成比で連続的に変えられるなど、窒化物半導体の青色系発光を利用して白色系発光に変換するための理想条件を備えている。Yの置換が2割未満では、緑色成分が大きく、赤色成分が少なくなり、8割以上では、赤色成分が増えるものの輝度が急激に低下する。

[0100] また、励起吸収スペクトルについても同様に、ガーネット構造を有するこの種の蛍光体は、Alの一部をGaで置換することで、励起吸収スペクトルが短波長側にシフトし、また組成のYの一部をGd及び／又はLaで置換することで、励起吸収スペクトルが長波長側へシフトする。蛍光体の励起吸収スペクトルのピーク波長は、発光素子の発光スペクトルのピーク波長より短波長側にあることが好ましい。このように構成すると、発光素子に投入する電流を増加した場合、励起吸収スペクトルのピーク波長は、発光素子の発光スペクトルのピーク波長にほぼ一致するため、蛍光体の励起効率を低下させることなく、色度ズレの発生を抑えることができる。

[0101] 具体的には、上述したYAG系蛍光体の他、 $\text{Tb}_{2.95}\text{Ce}_{0.05}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Y}_{2.90}\text{Ce}_{0.05}\text{Tb}_0$ 、 Al_5O_{12} 、 $\text{Y}_{2.94}\text{Ce}_{0.05}\text{Pr}_{0.01}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Y}_{2.90}\text{Ce}_{0.05}\text{Pr}_{0.05}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 等、さらに、以下の表3に示すものが挙げられる。なかでも、Yを含み、かつCe又はPrで賦活されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光体が好ましい。特に、組成の異なる2種類以上の蛍光体を組み合わせて用いることが好ましい。

[0102] 例えば、セリウムで賦活されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光体は、緑色系又は赤色系に発光可能である。緑色系に発光可能な蛍光体は、ガーネット構造のため、熱、光及び水分に強く、励起吸収スペクトルのピーク波長が420nmから470nm付近であり、発光ピーク波長 λ_p は510nm付近にあり、700nm付近まで裾を引くブロードな発光スペクトルを有する。また、赤色系に発光可能な蛍光体は、ガーネット構造であり、熱、光及び水分に強く、励起吸収スペクトルのピーク波長が420nmから470nm付近であり、発光ピーク波長 λ_p は600nm付近にあり、750nm付近まで裾を引くブロードな発光スペクトルを有する。

[0103] 実施の形態3.

本実施の形態では、励起光源に250nm〜500nmに主発光ピークを持つ励起光源を用い、その励起光源によって直接励起される蛍光体として酸窒化物蛍光体または窒化物蛍光体を含む2種以上を用いる。以下、特に説明する点を除いては、実施の形態1と同様である。

[0104] 酸窒化物蛍光体及び窒化物蛍光体は、いずれも直接励起が可能である。従って、本実施の形態においても、2種類以上の蛍光体をそれぞれ直接遷移型とすることに

よって、実施の形態1と同様、発光素子の電流値の変動に対する発光色の変動(色ずれ)、及び駆動機構の相違(特に、DC駆動とパルス駆動の相違)による発光色の変動を極めて小さく抑えることができる。

[0105] 酸窒化物及び窒化物蛍光体の励起スペクトルを図3に示す。図3は、酸窒化物系蛍光体及び窒化物系蛍光体の規格化した励起スペクトルを示す図である。図3において、31から33は酸窒化物蛍光体のスペクトル例を示し、34〜36は窒化物蛍光体のスペクトル例を示す。具体的には、31は $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、32は $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、33は $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、34は $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、35は $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、36は $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ のスペクトルを示す。図3に示すように、酸窒化物系蛍光体と窒化物系蛍光体のいずれも、酸化物蛍光体と比べて、比較的長波長の励起光源を効率よく波長変換することができる。即ち、酸窒化物系蛍光体及び窒化物系蛍光体は、250nmから500nmまでの広い波長範囲において直接励起が可能である。ここで、ある励起光源によって直接励起が可能であるとは、その励起光源の主発光ピークに対応する波長における発光効率が、全ての励起波長域中で最大の発光効率の60%以上であることを指す。すなわち、その蛍光体の励起スペクトルを測定し、その励起スペクトルの最大値を100として、対象となる励起光源の主発光ピーク波長における励起スペクトルの強度が60以上であれば、その励起光源で直接励起可能である。酸窒化物系蛍光体と窒化物系蛍光体の励起光源には、紫外域を発光する励起光源、可視光の短波長領域の光を放出する発光素子、青色系(420〜490nm)に発光する発光素子等の種々のものを用いることができる。

[0106] この特性を利用することで、種々の優れた発光素子を構成できる。

例えば、酸窒化物または窒化物蛍光体と青色系(420〜490nm)に発光する蛍光体を組み合わせれば、酸窒化物蛍光体または窒化物蛍光体は、励起光源によって直接励起されるだけでなく、他の蛍光体からの青色系光(420〜490nm)によっても励起される。即ち、青色系に発光する蛍光体(例えば、アルカリ土類ハロゲンアパタイト蛍光体、アルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体など)を励起光源として、その青色光によっても酸窒化物系蛍光体及び窒化物系蛍光体が励起され、発光することで広い色調範囲に発光する発光装置を提供することができる。ここで青色系に発光する

蛍光体としては、実施の形態1において第1の蛍光体として挙げたものを用いることができる。

[0107] また、(a)酸窒化物蛍光体又は窒化物蛍光体と、

(b) $(M1_{1-a} Eu_a) Al_4 O_{14}^{25}$ (M1は、Mg、Ca、Ba、SrおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、aは $0.0001 \leq a \leq 0.5$ を満たす数を表す。)、

$M3_{1-a} Eu_a Mg_{1-b} Mn_b Al_{10} O_{17}$ (M3は、Ca、Ba、SrおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、aは $0.0001 \leq a \leq 0.5$ を満たす数を表し、bは $0.0001 \leq b \leq 0.5$ を満たす数を表す。)、

$M1_{1-a} Eu_a Al_2 O_4$ (M1は、Mg、Ca、Ba、SrおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、aは $0.0001 \leq a \leq 0.5$ を満たす数を表す。)、

$(Re_{1-x} Sm_x)_3 (Al_{1-y} Ga_y)_5 O_{12} : Ce$ (Reは、Y、GdおよびLaからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、xは $0 \leq x < 1$ を満たす数を表し、yは $0 \leq y \leq 1$ を満たす数を表す。)、及び

$MGa_2 S_4 : Eu$ (Mは、Sr、Ca、Ba、Mg、Znから選ばれる少なくとも1種以上である。Xは、F、Cl、Br、Iから選ばれる少なくとも1種以上である。)からなる群から選択された1種以上の蛍光体と、

を組合せ、青色発光素子(ピーク波長420–490nm)を励起光源することも好ましい。

このような組合せで発光装置を構成すれば、温度特性と励起効率に優れた発光装置を提供することができる。また、発光素子の駆動電流密度を変更した場合であっても発光色の変動の少ない発光装置とすることができる。さらに、ライフ特性も向上する。

[0108] 特に、(a)酸窒化物蛍光体と、(a')窒化物蛍光体と、(b) $(Re_{1-x} Sm_x)_3 (Al_{1-y} Ga_y)_5 O_{12} : Ce$ ($0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、但し、Reは、Y、Gd、Laからなる群から選択される少なくとも一種の元素である。)と、を組み合わせ、青色発光素子(ピーク波長420–490nm)を励起光源することが好ましい。これによって、高輝度で、高演色性の白色発光装置を得ることができる。

[0109] また、(a)酸窒化物蛍光体または窒化物蛍光体と、(b) $(M1_{1-a} Eu_a) (PO_4)_6 Q_2$ (

M1は、Mg、Ca、Ba、SrおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、Qは、F、Cl、BrおよびIからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、aは $0.0001 \leq a \leq 0.5$ を満たす数を表す。)、

$(M1_{1-a} Eu_a) B_2 O_5 Q_9$ (M1は、Mg、Ca、Ba、SrおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、Qは、F、Cl、BrおよびIからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、aは $0.0001 \leq a \leq 0.5$ を満たす数を表す。)

$M3_{1-a} Eu_a MgAl_{10} O_{17}$ (M3は、Ca、Ba、SrおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、aは $0.0001 \leq a \leq 0.5$ を満たす数を表す。)、

$(M1_{1-a} Eu_a) Al_4 O_{14}^{25}$ (M1は、Mg、Ca、Ba、SrおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、aは $0.0001 \leq a \leq 0.5$ を満たす数を表す。)、

$M3_{1-a} Eu_a Mg_{1-b} Mn_b Al_{10} O_{17}$ (M3は、Ca、Ba、SrおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、aは $0.0001 \leq a \leq 0.5$ を満たす数を表し、bは $0.0001 \leq b \leq 0.5$ を満たす数を表す。)

$M1_{1-a} Eu_a Al_2 O_4$ (M1は、Mg、Ca、Ba、SrおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、aは $0.0001 \leq a \leq 0.5$ を満たす数を表す。)、

$(Re_{1-x} Sm_x)_3 (Al_{1-y} Ga_y)_5 O_{12} : Ce$ (Reは、Y、GdおよびLaからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、xは $0 \leq x < 1$ を満たす数を表し、yは $0 \leq y \leq 1$ を満たす数を表す。)

$MGa_2 S_4 : Eu$ (Mは、Sr、Ca、Ba、Mg、Znから選ばれる少なくとも1種以上である。Xは、F、Cl、Br、Iから選ばれる少なくとも1種以上である。)から成る群から選択された1種以上の蛍光体と、

を組合せ、近紫外～可視光の短波長域(300–420nm)を励起光源とすることも好ましい。

このような組合せで発光装置を構成しても、温度特性と励起効率に優れた発光装置を提供することができる。また、発光素子の駆動電流密度を変更した場合であっても発光色の変動の少ない発光装置とすることができる。さらに、発光素子の出力バラツキがあった場合も色度ズレが生じず、高い歩留まりで発光装置を製造することができる。

[0110] また、(a)酸窒化物蛍光体と、

(b) $(M1_{1-a}Eu_a)(PO_4)_2Q$ (M1は、Mg、Ca、Ba、SrおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、Qは、F、Cl、BrおよびIからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、aは $0.0001 \leq a \leq 0.5$ を満たす数を表す。)、

$(M1_{1-a}Eu_a)B_2O_5Q$ (M1は、Mg、Ca、Ba、SrおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、Qは、F、Cl、BrおよびIからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、aは $0.0001 \leq a \leq 0.5$ を満たす数を表す。)、

$M3_{1-a}Eu_aMgAl_{10}O_{17}$ (M3は、Ca、Ba、SrおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、aは $0.0001 \leq a \leq 0.5$ を満たす数を表す。)、

$(M1_{1-a}Eu_a)Al_{14}O_{25}$ (M1は、Mg、Ca、Ba、SrおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、aは $0.0001 \leq a \leq 0.5$ を満たす数を表す。)、

$M3_{1-a}Eu_aMg_{1-b}Mn_bAl_{10}O_{17}$ (M3は、Ca、Ba、SrおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、aは $0.0001 \leq a \leq 0.5$ を満たす数を表し、bは $0.0001 \leq b \leq 0.5$ を満たす数を表す。)、 及び $M1_{1-a}Eu_aAl_2O_4$ (M1は、Mg、Ca、Ba、SrおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、aは $0.0001 \leq a \leq 0.5$ を満たす数を表す。)からなる群から選ばれる少なくとも1種以上と、

を組合せ、近紫外～可視光の短波長域(300–420nm)にピーク波長を持つ発光素子を励起光源とすることが好ましい。

これによって、高輝度で、高演色性の白色発光装置を得ることができる。

[0111] こうして形成された発光装置を発光させると広い色度範囲が高輝度に発光可能な発光ダイオードとすることができる。これによって色度調整が極めて簡単で量産性、信頼性に優れた発光装置とすることができる。

[0112] また、励起光源によって直接励起される酸窒化物または窒化物蛍光体と、励起光源によって直接励起される他の蛍光体を組み合わせることにより、高効率な多色性の発光装置を構成することができる。例えば、酸窒化物系蛍光体や窒化物系蛍光体と組み合わせる蛍光体として、Eu等のランタノイド系、Mn等の遷移金属系の元素により主に付活されるアルカリ土類ハロゲンアパタイト蛍光体、アルカリ土類金属ホウ酸ハロゲン蛍光体、アルカリ土類ケイ酸塩、希土類酸硫化物、アルカリ土類硫化物、アルカ

リ土類チオガレート、アルカリ土類窒化ケイ素、ゲルマン酸塩、又は、Ce等のランタノイド系元素で主に付活される希土類アルミン酸塩、希土類ケイ酸塩、又は、Eu等のランタノイド系元素で主に賦活される有機及び有機錯体等を用いることにより、極めて広い色調範囲に発光可能な発光装置を提供することができる。

- [0113] 図4は、紫外線領域に発光する励起光源を用いた場合の実現可能な色調範囲を示すCIE色度図である。図4において、41は $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}$ 、42は $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、43は $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、Mn、44は $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 、45は $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、46は $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、47は $(\text{Y}, \text{Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、48は $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、49は $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、50は $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ を示す。図5は、青色系領域(420–490nm)に発光する励起光源を用いた場合の実現可能な色調範囲を示すCIE色度図である。図5において、51は励起光源である $\lambda = 460\text{nm}$ の光、52は $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、53は $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、Mn、54は $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 、55は $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、56は $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、57は $(\text{Y}, \text{Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、58は $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、59は $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、60は $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ を示す。

- [0114] 図4に示すように、主発光ピークが約400nmの紫外線領域に発光する励起光源を用いた場合、可視光領域に発光ピーク波長を持つ2種以上の蛍光体を用いることにより、色再現性の範囲が拡大する。この蛍光体11は、励起光源からの光により直接励起される蛍光体である。特に紫外線領域に発光する励起光源を用いた場合、この励起光源が視認し難い、若しくは視認できないため、蛍光体11の色味によってのみ、発光色を決定することができる。よって所望の色調の発光色を得るためには、蛍光体の配合比を適宜変更することが好ましい。表1は、主発光ピークが約400nmの励起光源を用いたときの蛍光体の色度を示す。

- [0115] [表1]

	x	y
CaSi ₂ O ₂ N ₂ :Eu	0.422	0.549
SrSi ₂ O ₂ N ₂ :Eu	0.333	0.614
BaSi ₂ O ₂ N ₂ :Eu	0.081	0.453
Ca ₂ Si ₅ N ₈ :Eu	0.646	0.346
Sr ₂ Si ₅ N ₈ :Eu	0.638	0.361
(Sr,Ca) ₂ Si ₅ N ₈ :Eu	0.663	0.321
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂ :Eu	0.138	0.059
BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu, Mn	0.145	0.666
SrGa ₂ S ₄ :Eu	0.283	0.680
BaGa ₂ S ₄ :Eu	0.143	0.517
(Y,Gd) ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce	0.472	0.486

図5に示すように、主発光ピークが約460nmの青色系領域に発光する励起光源を用いる場合は、青色系領域に発光する蛍光体が不要となり、蛍光体の複雑な配合調整を省略することができる。表2は、主発光ピークが約460nmの励起光源を用いたときの蛍光体の色度を示す。

[表2]

	x	y
CaSi ₂ O ₂ N ₂ :Eu	0.427	0.551
SrSi ₂ O ₂ N ₂ :Eu	0.334	0.623
BaSi ₂ O ₂ N ₂ :Eu	0.081	0.453
Ca ₂ Si ₅ N ₈ :Eu	0.595	0.399
Sr ₂ Si ₅ N ₈ :Eu	0.632	0.361
(Sr,Ca) ₂ Si ₅ N ₈ :Eu	0.646	0.346
BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu, Mn	0.169	0.731
SrGa ₂ S ₄ :Eu	0.279	0.690
(Y,Gd) ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce	0.456	0.527

[0116] 酸窒化物蛍光体または窒化物蛍光体と対比するために、従来の発光装置に使用されてきたYAG系の励起スペクトルを図6に示す。図6に示すように、YAG系蛍光体は、460nm付近で最大の発光効率となり、励起光源の青色光を高効率に黄緑色から黄色に波長変換することができる。それに対し、370nm〜400nmの紫外線領域では、発光効率は460nm付近での10%にも満たないため、入射されてきた紫外光のほとんどは、反射される。よって、紫外線領域の光を放出する励起光源と、YAG系蛍光体のみでは、ほとんど光らない。

[0117] 図7は、青色を発光する発光素子と1種類のYAG系蛍光体だけを組み合わせた発光装置が持つ実現可能な色調範囲を示すCIE色度図である。この発光装置は、従来の白色発光する発光装置である。この発光装置は、紫外光により励起された青色に発光する蛍光体と、この青色光により励起されたYAG系蛍光体の黄色光とで白色

光を実現するものであるため、色度図の青色発光と黄色発光とを結ぶ直線上の色調しか実現することができなかった。そのため、多色系に発光する発光装置を提供することはできなかった。

[0118] 以下、本実施の形態に用いる蛍光体について詳細に説明する。

(蛍光体)

蛍光体11として、直接励起される蛍光体として酸窒化物蛍光体または窒化物蛍光体を含む2種以上を用いる。直接励起されるとは、主に励起光源からの光によって励起されるものであり、例えば、紫外線領域に主発光ピークを持つ励起光源を用いたときに、発光効率が可視光領域での最大値の60%以上であるものをいう。逆に、直接励起されない場合とは、励起光源からの光によっては、ほとんど励起されず、励起光源からの光により励起された、異なる蛍光体からの1次光が励起光源となり、この1次光により励起される場合をいう。

[0119] <酸窒化物系蛍光体>

酸窒化物蛍光体としては、アルカリ土類金属酸窒化物蛍光体が好ましく、アルカリ土類金属酸窒化珪素蛍光体を用いることがより好ましい。アルカリ土類金属酸窒化物蛍光体としては、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第II族元素と、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第IV族元素と、賦活剤Rである希土類元素と、を含み結晶構造を有する。この元素の組合せは任意であるが、以下の組成のものを使用することが好ましい。この酸窒化物系蛍光体は、 $L \frac{M}{X} \frac{O}{Y} \frac{N}{Z} \frac{((2/3)X + (4/3)Y - (2/3)Z)}{((2/3)X + (4/3)Y - (2/3)Z)} : R$ 、又は、 $L \frac{M}{X} \frac{Q}{Y} \frac{O}{T} \frac{N}{Z} \frac{((2/3)X + (4/3)Y + T - (2/3)Z)}{((2/3)X + (4/3)Y + T - (2/3)Z)} : R$ の一般式で表される。ここでLは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第II族元素である。Mは、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第IV族元素である。Qは、B、Al、Ga、Inからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第III族元素である。Oは、酸素元素である。Nは、窒素元素である。Rは、希土類元素である。0.5 < X < 1.5、1.5 < Y < 2.5、0 < T < 0.5、1.5 < Z < 2.5である。前記X、前記Y、前記Zは、該範囲で高い輝度を示す。そのうち特に、一般式中、前記X、前記Y、前記Zが、X=1、Y=2、Z=2で表される酸窒化物系蛍光体は高い輝

度を示すため特に好ましい。

[0120] 但し、上記範囲に限定されず、任意のものも使用できる。

具体的には $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{ZnSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{CaGe}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{SrGe}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{BaGe}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{ZnGe}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_{0.5}\text{Be}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{CaSi}_2\text{B}_{0.1}\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{SrSi}_2\text{B}_{0.1}\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{BaSi}_2\text{B}_{0.1}\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{ZnSi}_2\text{B}_{0.1}\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{CaGe}_2\text{B}_{0.01}\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{SrGe}_2\text{Ga}_{0.01}\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{BaGe}_2\text{In}_{0.01}\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{ZnGe}_2\text{Al}_{0.05}\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Si}_2\text{B}_{0.3}\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{CaSi}_{2.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{SrSi}_{2.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{BaSi}_{2.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{Ba}_{1.5}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{2.5}\text{N}_{2.7}:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_{1.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{2.5}\text{N}_{2.7}:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_{1.0}\text{Sr}_{0.5}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{1.0}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_{0.2}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.3}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_3:\text{Eu}$ 等で表される酸窒化物系蛍光体を使用することができる。

[0121] また、ここで示すように、酸窒化物系蛍光体は、OとNとの比を変化させることで、色調や輝度を調節することができる。また、 $(\text{L}+\text{M})/(\text{O}+\text{N})$ で示す陽イオンと陰イオンのモル比を変化させることでも、発光スペクトルや強度を調整することも可能である。これは、例えば、真空などの処理を施し、NやOを脱離させること等により可能であるが、この方法には、限定されない。この酸窒化物系蛍光体の組成中には、Li、Na、K、Rb、Cs、Mn、Re、Cu、Ag、Auの少なくとも1種以上含有されていてもよい。これらを添加することにより輝度、量子効率等の発光効率を調整することができるからである。また、その他の元素も特性を損なわない程度に入っていても良い。

[0122] 酸窒化物系蛍光体に含まれる第II族元素の一部は、賦活剤Rで置換される。前記第II族元素と前記賦活剤Rとの混合量に対して、前記賦活剤Rの量は、 $(\text{前記第II族元素と前記賦活剤Rとの混合量}) : (\text{前記賦活剤Rの量}) = 1:0.001$ 乃至 $1:0.8$ のモル比であることが好ましい。尚、第II族元素と賦活剤Rとの混合量と賦活剤Rのモル比は、1モルの酸窒化物系蛍光体に含まれる第II族元素のモル数をAとし賦活剤元素

のモル数をBとすれば(A+B):Bで表される。

- [0123] Lは、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第II族元素である。つまり、Ca、Sr等を単体で用いてもよいが、CaとSr、CaとBa、SrとBa、CaとMg等、種々組合せを変えることもできる。SrとCaとの混合物は、所望により配合比を変えることができる。特に、Lは、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれるCa、Sr、Baのいずれかを必須とする少なくとも1種以上である第II族元素であることが好ましい。
- [0124] Mは、C、Si、Ge、Sn、Ti、Hfからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第IV族元素である。Mも、Si、Ge等を単体で用いてもよいが、SiとGe、SiとC等、種々組合せを変えることもできる。該元素を用いることができるが、特にSi、Geを用いることが好ましい。これにより安価で結晶性の良好な蛍光体を提供することができるからである。特に、Mは、C、Si、Ge、Sn、Ti、Hfからなる群から選ばれるSiを必須とする少なくとも1種以上である第IV族元素であることが好ましい。
- [0125] 賦活剤Rは、希土類元素であることが好ましい。具体的には、Rは、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luである。中でも、Rは、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luであることが好ましい。これら希土類元素のうち、Euが好ましい。また、Euと、希土類元素から選ばれる少なくとも1以上の元素と、を含んでいるものも使用することができる。特に、賦活剤Rは、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luからなる群から選ばれるEuを必須とする少なくとも2種以上である希土類元素であることが好ましい。Eu以外の元素は、共賦活剤として作用する。Rは、Euが70重量%以上、より好ましくは50重量%以上含有されていることが望ましい。
- [0126] すなわち、発光中心に希土類元素であるユウロピウムEuを用いることが好ましい。本明細書では、Euを用いた場合を中心に説明するが、これに限定されず、Euと共付活させたものも使用することができる。ユウロピウムは、主に2価と3価のエネルギー準位を持つ。この蛍光体は、母体のアルカリ土類金属系窒化ケイ素酸に対して、 Eu^{2+} を賦活剤として用いる。 Eu^{2+} は、酸化されやすく、一般に3価の Eu_2O_3 の組成で市販されている。

[0127] 特に、付活剤Rは、第1の付活剤としてEuと、第2の付活剤としてY、Ce、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Er、Tm、YbおよびLuからなる群から選ばれる少なくとも1種とからなることが好ましい。また、第1の付活剤としてEuと、第2の付活剤としてDy、TmおよびYbからなる群から選ばれる少なくとも1種とからなることがより好ましい。これらの第2の付活剤は、付活剤としての機能だけでなく、粒子成長を促進する働きもあるため発光輝度がより向上する。

[0128] 酸窒化物系蛍光体に含まれる第II族元素の一部は、第1の付活剤および第2の付活剤で置換される。第2の付活剤の量は、第II族元素と第1の付活剤および第2の付活剤との混合量に対して、モル比で0.0005以上であるのが好ましく、かつ、モル比で0.1以下であるのが好ましい。すなわち、第2の賦活剤 R_2 の量は、(前記第II族元素と第1賦活剤 R_1 と第2賦活剤 R_2 との混合量) : (第2賦活剤 R_2 の量) = 1 : 0.0005 ~ 1 : 0.1のモル比であることが好ましい。

特に、第2の付活剤がYbであるときは、第II族元素と第1の付活剤およびYbとの混合量に対して、モル比で0.001以上であるのがより好ましく、かつ、モル比で0.05以下であるのがより好ましい。第2の付活剤がTmであるときは、第II族元素と第1の付活剤およびTmとの混合量に対して、モル比で0.001以上であるのがより好ましく、かつ、モル比で0.05以下であるのがより好ましい。第2の付活剤がDyであるときは、第II族元素と第1の付活剤およびDyとの混合量に対して、モル比で0.001以上であるのがより好ましく、かつ、モル比で0.06以下であるのがより好ましい。

[0129] 母体材料として、主成分のL、Mも、それぞれの化合物を使用することができる。これら主成分のL、Mは、金属、酸化物、イミド、アミド、窒化物及び各種塩類などを用いることができる。また、あらかじめ主成分のL、Mの元素を混合し、使用してもよい。

[0130] Qは、B、Al、Ga、Inからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第III族元素である。Qも、金属、酸化物、イミド、アミド、窒化物及び各種塩類などを用いることができる。例えば、 B_2O_6 、 H_3BO_3 、 Al_2O_3 、 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、AlN、 $GaCl_3$ 、 $InCl_3$ 等である。

[0131] Lの窒化物、Mの窒化物、Mの酸化物を母体材料として、混合する。該母体材料中に、Euの酸化物を賦活剤として混入する。これらを所望量計り、均一になるまで混合

する。特に、該母体材料のLの窒化物、Mの窒化物、Mの酸化物は、 $0.25 < L$ の窒化物 < 1.75 (より好ましくは $0.5 < L$ の窒化物 < 1.5)、 $0.25 < M$ の窒化物 < 1.75 、 $2.25 < M$ の酸化物 < 3.75 、のモル比で混合されていることが好ましい。これらの母体材料を、 $L \frac{M}{X} \frac{O}{Y} \frac{N}{Z} \frac{((2/3)X + (4/3)Y - (2/3)Z - \alpha)}{Y + T - (2/3)Z - \alpha} : R$ 又は $L \frac{M}{X} \frac{Q}{Y} \frac{O}{T} \frac{N}{Z} \frac{((2/3)X + (4/3)Y + T - (2/3)Z - \alpha)}{Y + T - (2/3)Z - \alpha} : R$ の組成比となるように、所定量を秤量して混合する。

[0132] また、酸窒化物系蛍光体は、少量のBおよび／またはCを有することが好ましい。これにより、酸窒化物系蛍光体の残光を短くすることができる。Bの含有量は0ppmより大きいのが好ましく、5ppm以上であるのがより好ましく、10ppm以上であるのがさらに好ましく、かつ、1000ppm以下であるのが好ましく、500ppm以下であるのがより好ましく、400ppm以下であるのがさらに好ましい。Bの含有量が多すぎると発光輝度が低くなり、Bの含有量が少なすぎると残光が長くなる。

[0133] Cの含有量は0ppmより大きいのが好ましく、5ppm以上であるのがより好ましく、10ppm以上であるのがさらに好ましく、かつ、500ppm以下であるのが好ましく、300ppm以下であるのがより好ましく、200ppm以下であるのがさらに好ましい。Cの含有量が多すぎると発光輝度が低くなり、Cの含有量が少なすぎると残光が長くなる。

[0134] 酸窒化物系蛍光体について、具体例を用いて説明する。



次に、酸窒化物蛍光体の具体例として、 $SrSi_2O_2N_2:Eu$ について説明する。表3及び表4は、種々のEu配合比で作成した $SrSi_2O_2N_2:Eu$ の発光特性を示す。

[表3]

	Euの配合 比 x	Ex=400nm				
		色調 x	色調 y	発光輝度 Y(%)	エネルギー 効率 E(%)	量子効率 Q(%)
例1	0.01	0.333	0.614	81.0	81.7	81.0
例2	0.015	0.340	0.612	87.2	87.8	87.3
例3	0.02	0.341	0.612	95.1	95.5	94.9
例4	0.025	0.345	0.609	97.3	97.5	96.9
例5	0.03	0.349	0.608	97.7	98.1	97.9
例6	0.035	0.356	0.604	100.0	100.0	100.0
例7	0.04	0.356	0.604	97.9	98.4	98.5
例8	0.045	0.363	0.600	97.4	97.7	97.9
例9	0.05	0.367	0.598	95.4	95.8	96.2
例10	0.07	0.378	0.590	89.0	90.1	91.2
例11	0.08	0.387	0.584	89.6	91.1	92.4
例12	0.1	0.394	0.579	87.3	89.5	91.4
例13	0.12	0.405	0.571	85.5	88.1	90.4
例14	0.14	0.416	0.562	84.8	88.8	91.5
例15	0.16	0.422	0.558	84.8	89.5	92.4
例16	0.18	0.425	0.556	79.9	84.3	87.0
例17	0.2	0.430	0.552	72.5	76.5	79.5
例18	0.22	0.438	0.546	71.7	76.3	79.5
例19	0.24	0.442	0.543	68.8	73.7	77.0
例20	0.26	0.446	0.539	61.1	66.2	69.2
例21	0.28	0.450	0.536	57.7	62.9	66.1
例22	0.3	0.449	0.537	48.3	52.9	55.4
例23	0.4	0.462	0.526	38.6	43.4	45.9
例24	0.5	0.471	0.519	31.0	35.7	38.0
例25	0.6	0.476	0.514	23.0	26.9	28.7
例26	0.7	0.482	0.508	16.6	20.2	21.8

[表4]

	Euの配合比 x	Ex=460nm				
		色調 x	色調 y	発光輝度 Y(%)	エネルギー効率 E(%)	量子効率 Q(%)
例1	0.01	0.334	0.623	59.6	57.4	55.0
例2	0.015	0.339	0.620	67.0	64.6	62.2
例3	0.02	0.340	0.621	81.5	78.0	75.0
例4	0.025	0.343	0.618	83.2	79.8	77.0
例5	0.03	0.347	0.616	84.3	81.0	78.1
例6	0.035	0.352	0.614	94.1	89.8	86.7
例7	0.04	0.354	0.612	91.2	87.4	84.5
例8	0.045	0.358	0.610	96.3	92.2	89.2
例9	0.05	0.363	0.607	96.6	92.7	89.9
例10	0.07	0.375	0.597	97.1	94.0	92.0
例11	0.08	0.380	0.593	97.7	95.0	93.0
例12	0.1	0.390	0.586	97.4	95.4	94.2
例13	0.12	0.400	0.578	100.0	98.5	97.9
例14	0.14	0.408	0.571	99.6	99.1	98.7
例15	0.16	0.414	0.566	99.4	100.0	100.0
例16	0.18	0.417	0.564	95.2	95.9	96.0
例17	0.2	0.424	0.559	89.3	90.2	90.8
例18	0.22	0.430	0.555	91.5	93.4	94.2
例19	0.24	0.434	0.551	87.0	89.1	90.1
例20	0.26	0.438	0.547	78.2	81.0	82.1
例21	0.28	0.441	0.545	73.9	77.0	78.3
例22	0.3	0.441	0.545	61.4	63.6	64.6
例23	0.4	0.453	0.535	53.3	56.3	57.7
例24	0.5	0.460	0.529	43.7	46.9	48.4
例25	0.6	0.466	0.524	33.6	36.6	37.8
例26	0.7	0.471	0.518	23.4	26.5	27.6

[0135] 400nm近傍の励起光源を用いて蛍光体1乃至26を照射したとき、発光輝度、エネルギー効率、量子効率の最も高い蛍光体例6を基準にして、他の例の発光輝度、エネルギー効率、量子効率は、その相対値で示す。460nm近傍の励起光源を用いて蛍光体1乃至26を照射したとき、発光輝度の最も高い蛍光体13を基準にして、他の例の発光輝度は、その相対値で示す。また、エネルギー効率、量子効率の最も高い蛍光体15を基準にして、他の例のエネルギー効率、量子効率は、その相対値で示す。

[0136] ここで $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ は次のようにして製造した。

まず、原料は、 Sr_3N_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 Eu_2O_3 を使用した。該原料を、それぞれ0.1〜3.0 μm に粉砕した。粉砕後、表に示す所定の数量となるように秤量を行った。 Sr の一部は、 Eu で置換されるため、 $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ($0 < x < 1$)である。上記数量を秤量した後、所定の数量の Sr_3N_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 Eu_2O_3 を、窒素雰囲気中、グローブボックス内で、均一になるまで混合した。

[0137] 蛍光体5において、各原子のモル比は $\text{Sr}:\text{Si}:\text{O}:\text{Eu}=0.97:2:2:0.03$ である。

この混合比率になるように、 Sr_3N_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 Eu_2O_3 を秤量し、混合を行った。蛍光体1乃至26は、所定のモル比になるように、 $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ の Sr 濃度及び Eu の配合比を変化させた。表における Eu の配合比は、 Eu のモル比を示す。

上記化合物を混合し、アンモニア雰囲気中で、窒化ホウ素坩堝に投入し、約1500℃で約5時間、焼成を行った。これにより、目的とする酸窒化物系蛍光体を得た。得られた酸窒化物系蛍光体の原料配合比からの理論組成は、 $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ($0 < x < 1$)である。

[0138] 蛍光体5の酸窒化物系蛍光体の O と N との重量％を測定すると、全量中に O が15.3重量％、 N が10.1重量％含まれていた。 O と N の重量比は、 $\text{O}:\text{N}=1:0.66$ である。表に挙げた酸窒化物系蛍光体は、窒化ホウ素材質の坩堝を用い、アンモニア雰囲気中で焼成を行っている。坩堝に、金属製の坩堝を使用することはあまり好ましいとはいえない。例えば、 Mo 製の坩堝を使用した場合、該坩堝が浸食され、発光特性の低下を引き起こすことが考えられるからである。従って、アルミナなどのセラミックス製の坩堝を使用することが好ましい。蛍光体1乃至26の焼成品は、いずれも、結晶性の粉体若しくは粒体である。粒径は、ほぼ1〜10 μm であった。

[0139] 蛍光体1乃至26の励起スペクトルを測定した。図8は、 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ の規格化した励起スペクトルを示す図である。図8に示すように、250nmから490nmで強く励起される。

[0140] $\text{Ex}=400\text{nm}$ で蛍光体1乃至26を励起した結果を表3に示す。蛍光体1の酸窒化物系蛍光体は、色調 $x=0.333$ 、色調 $y=0.614$ の黄緑色領域に発光色を有する。蛍光体6の酸窒化物系蛍光体は、色調 $x=0.356$ 、色調 $y=0.604$ の黄緑色領域

に発光色を有する。色度座標において、Euの配合比を増やしていくと、色調xは右方向に、色調yは下方向にシフトしていく。発光輝度は、Euの配合比を増やしていくと、徐々に発光輝度が高くなり、蛍光体6のときに、発光輝度が最も高くなった。さらにEuの配合比を増やしていくと、発光輝度が低下していく。一方、量子効率も、Euの配合比を増やしていくと、徐々に量子効率が高くなり、蛍光体6のときに、量子効率が最も高くなった。さらにEuの配合比を増やしていくと、量子効率が低下していく。ここで、蛍光体1乃至17は、高い発光輝度及び高い量子効率を維持しつつ、所望の色調を有する酸窒化物系蛍光体を提供することができる。

[0141] Ex=460nmで蛍光体1乃至26の酸窒化物系蛍光体を励起した結果を表4に示す。Ex=460nmは、青色系発光素子でよく使われる波長域であるため、該波長域で励起を行った。その結果、蛍光体1の酸窒化物系蛍光体は、色調x=0.334、色調y=0.623の黄緑色領域に発光色を有する。色度座標において、Euの配合比を増やしていくと、色調xは右方向に、色調yは下方向にシフトしていく。蛍光体13の酸窒化物系蛍光体は、色調x=0.400、色調y=0.578の黄緑色領域に発光色を有する。また、Euの配合比を増やしていくと、徐々に発光輝度が高くなり、蛍光体13のときに、発光輝度が最も高くなった。さらにEuの配合比を増やしていくと、発光輝度が低下していく。一方、量子効率も、Euの配合比を増やしていくと、徐々に量子効率が高くなり、蛍光体15のときに、量子効率が最も高くなった。さらにEuの配合比を増やしていくと、量子効率が低下していく。ここで、蛍光体2乃至21は、高い発光輝度及び高い量子効率を維持しつつ、所望の色調を有する酸窒化物系蛍光体を提供することができる。

[0142] また、蛍光体1乃至26の酸窒化物系蛍光体の温度特性は、極めて良好であった。温度特性は、25℃の発光輝度を100%とする相対輝度で示す。粒径は、F. S. S. No. (Fisher Sub Sieve Sizer's No.)という空気透過法による値である。蛍光体1乃至26の温度特性は、100℃のとき、85%以上である。200℃のとき、55%以上であった。

これら上記酸窒化物系蛍光体のX線回折像を測定したところ、いずれもシャープな回折ピークを示し、得られた蛍光体が、規則性を有する結晶性の化合物であることが

明らかとなった。この結晶構造は、斜方晶であった。

[0143] $[\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}]$

次に、酸窒化物蛍光体の別の具体例として、 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ について説明する。

表5及び表6は、種々のEu配合比で作成した $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ の発光特性を示す。

[表5]

	Euの配合比 x	Ex=400nm				
		色調 x	色調 y	発光輝度 Y(%)	エネルギー効率 E(%)	量子効率 Q(%)
例27	0.01	0.422	0.549	99.4	98.7	98.5
例28	0.02	0.428	0.546	100.0	100.0	100.0
例29	0.03	0.433	0.543	94.1	94.6	95.0
例30	0.06	0.444	0.536	76.5	78.7	79.6
例31	0.09	0.451	0.530	69.5	72.7	74.1
例32	0.12	0.456	0.526	72.7	77.2	78.8
例33	0.15	0.460	0.524	72.9	77.2	79.0
例34	0.2	0.464	0.522	77.1	81.7	83.7
例35	0.3	0.473	0.516	76.6	82.0	84.3
例36	0.4	0.485	0.506	67.8	76.0	79.0
例37	0.5	0.499	0.494	65.4	76.2	79.9
例38	0.6	0.502	0.492	45.1	51.7	53.9
例39	0.7	0.500	0.494	45.8	51.9	54.1
例40	0.8	0.497	0.496	26.9	30.2	31.4

[表6]

	Euの配合比 x	Ex=460nm				
		色調	色調	発光輝度	エネルギー効率	量子効率
		x	y	Y (%)	E (%)	Q (%)
例27	0.01	0.427	0.551	72.1	68.2	66.5
例28	0.02	0.431	0.549	82.1	78.0	76.4
例29	0.03	0.435	0.546	81.1	77.4	76.0
例30	0.06	0.442	0.541	72.1	70.0	69.2
例31	0.09	0.447	0.537	68.5	67.5	66.9
例32	0.12	0.450	0.533	74.6	74.2	73.9
例33	0.15	0.454	0.531	83.5	83.0	82.5
例34	0.2	0.457	0.529	95.0	94.4	94.0
例35	0.3	0.464	0.524	100.0	100.0	100.0
例36	0.4	0.475	0.514	86.0	89.6	90.6
例37	0.5	0.488	0.502	88.2	94.7	96.5
例38	0.6	0.492	0.500	58.3	61.9	63.1
例39	0.7	0.490	0.501	56.8	60.1	60.9
例40	0.8	0.486	0.505	33.9	35.5	35.9

[0144] 400nm近傍の励起光源を用いて蛍光体27乃至40を照射したとき、発光輝度、エネルギー効率、量子効率の最も高い蛍光体28を基準にして、他の蛍光体の発光輝度、エネルギー効率、量子効率は、その相対値で示す。460nm近傍の励起光源を用いて蛍光体27乃至40を照射したとき、発光輝度、エネルギー効率、量子効率の最も高い蛍光体35を基準にして、他の蛍光体の発光輝度、エネルギー効率、量子効率は、その相対値で示す。

[0145] $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ は、次のようにして製造した。

原料は、 Ca_3N_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 Eu_2O_3 を使用した。これらの原料を蛍光体1と同様な製造方法を用いて蛍光体27乃至40の酸窒化物系蛍光体の製造を行った。該原料を、所定のモル比となるように製造を行った。得られた酸窒化物系蛍光体の理論組成は、 $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ($0 < x < 1$)である。Caの一部は、Euで置換されている。表におけるEuの配合比は、Euのモル比を示す。

[0146] 蛍光体28の酸窒化物系蛍光体のOとNとの重量%を測定すると、全量中にOが19.5重量%、Nが17.5重量%含まれていた。OとNの重量比は、O:N=1:0.90である。蛍光体27乃至40の焼成品は、いずれも、結晶性の粉体若しくは粒体である。

粒径は、ほぼ1〜10 μm であった。

[0147] 蛍光体27乃至40の酸窒化物系蛍光体の励起スペクトルを測定した。図9は、酸窒化物系蛍光体 ($\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$) の規格化した励起スペクトルを示す図である。図9に示すように、250nmから520nmで強く励起される。

[0148] $\text{Ex}=400\text{nm}$ で蛍光体27乃至40の酸窒化物系蛍光体を励起した結果を表5に示す。蛍光体28の酸窒化物系蛍光体は、色調 $x=0.428$ 、色調 $y=0.546$ の黄緑色領域に発光色を有する。蛍光体27の酸窒化物系蛍光体は、色調 $x=0.422$ 、色調 $y=0.549$ の黄緑色領域に発光色を有する。色度座標において、Euの配合比を増やしていくと、色調 x は右方向に、色調 y は下方向にシフトしていく。発光輝度、エネルギー効率、量子効率は、蛍光体28のときに最も高い。ここで、蛍光体27乃至37は、高い発光輝度及び高い量子効率を維持しつつ、所望の色調を有する酸窒化物系蛍光体を提供することができる。

[0149] $\text{Ex}=460\text{nm}$ で蛍光体27乃至40の酸窒化物系蛍光体を励起した結果を表6に示す。 $\text{Ex}=460\text{nm}$ は、青色系発光素子でよく使われる波長域であるため、該波長域で励起を行った。その結果、蛍光体35の酸窒化物系蛍光体は、色調 $x=0.464$ 、色調 $y=0.524$ の黄色領域に発光色を有する。色度座標において、Euの配合比を増やしていくと、色調 x は右方向に、色調 y は下方向にシフトしていく。また、Euの配合比を増やしていくと、徐々に発光輝度、エネルギー効率、量子効率が高くなり、蛍光体35のときに、発光輝度が最も高くなった。さらにEuの配合比を増やしていくと、発光輝度が低下していく。ここで、蛍光体27乃至39は、高い発光輝度及び高い量子効率を維持しつつ、所望の色調を有する酸窒化物系蛍光体を提供することができる。

[0150] これら上記酸窒化物系蛍光体のX線回折像を測定したところ、いずれもシャープな回折ピークを示し、得られた蛍光体が、規則性を有する結晶性の化合物であることが明らかとなった。この結晶構造は、斜方晶であった。

[0151] $[\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}]$

次に、酸窒化物蛍光体の別の具体例として、 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ について説明する。表7及び表8は、種々のEu配合比で作成した $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ の発光特性を示す。

[表7]

	Euの配合比 x	Ex=400nm						
		発光ピーク	色調	色調	ピーク強度	発光輝度	エネルギー効率	量子効率
		(nm)	x	y	(nm)	Y(%)	Ε(%)	Q(%)
例41	0.01	495	0.090	0.458	100.3	90.8	96.6	96.0
例42	0.02	496	0.101	0.485	100.0	100.0	100.0	100.0
例43	0.03	497	0.116	0.507	90.1	102.3	96.0	96.5
例44	0.04	498	0.113	0.504	89.2	95.7	92.1	92.6
例45	0.05	499	0.132	0.521	83.6	102.9	92.9	94.1
例46	0.1	498	0.247	0.477	22.5	54.4	42.3	45.0
例47	0.15	518	0.289	0.556	8.4	40.3	23.7	25.5
例48	0.2	531	0.317	0.599	5.7	27.7	14.2	15.3

[表8]

	Euの配合比 x	Ex=460nm	
		発光ピーク	ピーク強度
		(nm)	(nm)
例41	0.01	495	95.2
例42	0.02	496	100.0
例43	0.03	498	94.2
例44	0.04	498	96.7
例45	0.05	499	93.3
例46	0.1	500	28.2
例47	0.15	504	9.1
例48	0.2	536	4.0

[0152] 400nm近傍の励起光源を用いて蛍光体41乃至48を照射したとき、蛍光体42を基準にして、他の蛍光体のピーク強度、発光輝度、エネルギー効率、量子効率は、その相対値で示す。460nm近傍の励起光源を用いて蛍光体41乃至48を照射したとき、蛍光体42を基準にして、他の蛍光体のピーク強度は、その相対値で示す。

[0153] $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ は次のようにして製造した。
原料は、 Ba_3N_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 Eu_2O_3 を使用した。これらの原料を蛍光体1と同様な製造方法を用いて蛍光体41乃至48の酸窒化物系蛍光体の製造を行った。該原料を、所定のモル比となるように製造を行った。得られた酸窒化物系蛍光体の理論組成は、 $\text{Ba}_{(1-X)}\text{Eu}_X\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ($0 < X < 1$)である。Baの一部は、Euで置換されている。表におけるEuの配合比は、Euのモル比を示す。

- [0154] 蛍光体42の酸窒化物系蛍光体のOとNとの重量%を測定すると、全量中にOが11.3重量%、Nが10.6重量%含まれていた。OとNの重量比は、O:N=1:0.94である。蛍光体41乃至48の焼成品は、いずれも、結晶性の粉体若しくは粒体である。粒径は、ほぼ1〜10 μm であった。
- [0155] 蛍光体42乃至48の酸窒化物系蛍光体の励起スペクトルを測定した。図10は、酸窒化物系蛍光体 ($\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$) の規格化した励起スペクトルを示す図である。図に示すように、250nmから480nmより長波長領域まで強く励起される。
- [0156] $\text{Ex}=400\text{nm}$ で蛍光体41乃至48の酸窒化物系蛍光体を励起した結果を表7に示す。蛍光体42の酸窒化物系蛍光体は、色調 $x=0.101$ 、色調 $y=0.485$ の緑色領域に発光色を有する。蛍光体45の酸窒化物系蛍光体は、色調 $x=0.132$ 、色調 $y=0.521$ の緑色領域に発光色を有する。色度座標において、Euの配合比を増やしていくと、色調 x は右方向に、色調 y は上方向にシフトしていく。発光輝度は、蛍光体45のときが最も高く、エネルギー効率、量子効率、は、蛍光体42のときが最も高い。ここで、蛍光体41乃至45は、高い発光輝度及び高い量子効率を維持しつつ、所望の色調を有する酸窒化物系蛍光体を提供することができる。
- [0157] $\text{Ex}=460\text{nm}$ で蛍光体41乃至48の酸窒化物系蛍光体を励起した結果を表8に示す。 $\text{Ex}=460\text{nm}$ は、青色系発光素子でよく使われる波長域であるため、該波長域で励起を行った。その結果、蛍光体42の酸窒化物系蛍光体は、最も高いピーク強度を有する。
- [0158] また、蛍光体41乃至48の酸窒化物系蛍光体の温度特性は、極めて良好であった。蛍光体41乃至48の温度特性は、 100°C のとき、90%以上である。 200°C のとき、65%以上であった。これら上記酸窒化物系蛍光体のX線回折像を測定したところ、いずれもシャープな回折ピークを示し、得られた蛍光体が、規則性を有する結晶性の化合物であることが明らかとなった。この結晶構造は、斜方晶であった。
- [0159] [Bを添加した $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$]
表9は、 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ にBを添加した例(蛍光体42の1〜10)を示す。 400nm 近傍、 460nm のいずれの励起光源を用いて照射したときも、蛍光体42の1を基準にして、他の蛍光体の発光輝度、エネルギー効率、量子効率は、その相対値で示す。

[表9]

	Bの含有量 (ppm)	EX=400nm						EX=460nm		中央粒径 Dm
		発光ピーク (nm)	色調 x	色調 y	発光輝度 Y(%)	エネルギー効率 率	量子効率 Q(%)	発光ピーク (nm)	ピーク強度 (nm)	
例42の1	<10	494	0.087	0.450	100.0	100.0	100.0	494	100.0	10.74
例42の2	25	494	0.082	0.445	96.6	96.1	96.0	494	96.6	11.49
例42の3	52	494	0.080	0.440	100.3	99.4	99.5	494	98.5	11.12
例42の4	94	494	0.085	0.444	103.5	101.3	101.4	494	92.6	9.69
例42の5	180	494	0.078	0.437	96.9	95.8	95.8	494	97.2	11.07
例42の6	290	495	0.091	0.455	108.1	100.9	101.3	494	87.8	9.61
例42の7	340	494	0.078	0.436	92.0	91.5	91.4	494	96.9	10.07
例42の8	1700	495	0.117	0.488	103.8	90.4	91.3	494	70.8	9.16
例42の9	3300	497	0.147	0.521	54.7	39.5	40.5	493	20.5	7.46
例42の10	6400	507	0.173	0.541	15.1	10.5	10.9	495	1.8	7.25

[0160] この $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ は次のようにして製造した。

原料は、 Ba_3N_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 Eu_2O_3 および H_3BO_3 を使用した。これらの原料を蛍光体1と同様な製造方法を用いて蛍光体42の1〜10の酸窒化物系蛍光体の製造を行った。原料は、所定のモル比となるように製造した。得られた酸窒化物系蛍光体の理論組成は、 $\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{Si}_{2-x}\text{B}_x\text{O}_{2+x}\text{N}_{2-x}$ である。蛍光体42の1〜10より、Bの含有量が多すぎると、EX=400nmのときの発光輝度や、EX=460nmのときのピーク強度が低下することがわかる。

[0161] $[\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}, \text{Ln}]$

次に、Euと他の希土類元素で共賦活した例として $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}, \text{Ln}$ について説明する。表10〜20は、種々の希土類元素とEuを賦活剤として加えた $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ の発光特性を示す。各蛍光体Ln1〜Ln6は、 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}, \text{Ln}$ に関する例である。ここでLnは、Yb、Tm、Dy、Nd、Gd、Tb、Y、Sm、Er、CeおよびLuからなる群から選ばれるいずれか1種を表す。400nm近傍の励起光源を用いて蛍光体Ln1〜Ln6を照射したとき、蛍光体Ln1を基準にして、他の蛍光体の発光輝度、エネルギー効率、量子効率は、その相対値で示す。460nm近傍の励起光源を用いて蛍光体Ln1〜Ln6を照射したときも、蛍光体Ln1を基準にして、他の蛍光体のピーク強度を相対値で示す。

[0162] [表10]

	Lnの配 合比 y	EX=400nm						EX=460nm		中央粒 径 Dm
		発光ピー ク (nm)	色調 x	色調 y	発光輝 度 Y(%)	エネル ギー効 率	量子効 率 Q(%)	発光ピー ク (nm)	ピーク強 度 (nm)	
Yb1	0	494	0.090	0.456	100.0	100.0	100.0	495	100.0	8.0
Yb2	0.005	495	0.085	0.451	106.0	108.1	108.0	495	106.2	10.4
Yb3	0.01	494	0.079	0.446	102.8	105.3	105.1	495	107.5	11.5
Yb4	0.02	494	0.078	0.443	102.4	104.3	104.2	495	105.4	16.8
Yb5	0.04	494	0.077	0.445	91.6	91.6	91.7	495	99.7	18.1
Yb6	0.08	494	0.078	0.431	77.3	79.3	79.2	494	82.8	19.4

[表11]

	Lnの配 合比 y	EX=400nm						EX=460nm		中央粒 径 Dm
		発光ピー ク (nm)	色調 x	色調 y	発光輝 度 Y(%)	エネル ギー効 率	量子効 率 Q(%)	発光ピー ク (nm)	ピーク強 度 (nm)	
Tm1	0	494	0.090	0.456	100.0	100.0	100.0	495	100.0	8.0
Tm2	0.005	495	0.088	0.458	105.3	105.3	105.4	495	110.0	9.7
Tm3	0.01	495	0.079	0.449	102.5	102.5	104.4	495	112.1	11.1
Tm4	0.02	495	0.077	0.444	97.4	97.4	99.1	495	110.1	13.3
Tm5	0.04	494	0.079	0.437	85.4	85.4	86.7	494	96.1	13.6
Tm6	0.08	494	0.088	0.423	60.1	60.1	62.1	494	68.5	8.1

[表12]

	Lnの配 合比 y	EX=400nm						EX=460nm		中央粒 径 Dm
		発光ピー ク (nm)	色調 x	色調 y	発光輝 度 Y(%)	エネル ギー効 率	量子効 率 Q(%)	発光ピー ク (nm)	ピーク強 度 (nm)	
Dy1	0	494	0.090	0.456	100.0	100.0	100.0	495	100.0	8.0
Dy2	0.005	494	0.087	0.451	104.9	106.5	106.4	495	105.6	10.4
Dy3	0.01	494	0.082	0.444	105.5	108.2	108.0	495	107.5	11.5
Dy4	0.02	494	0.078	0.440	95.3	97.9	97.7	495	102.7	16.8
Dy5	0.04	494	0.078	0.440	96.5	98.2	98.2	495	104.6	18.1
Dy6	0.08	494	0.081	0.430	85.0	88.5	88.4	494	91.8	19.4

[表13]

	Lnの配 合比 y	EX=400nm						EX=460nm		中央粒 径 Dm
		発光ピー ク (nm)	色調 x	色調 y	発光輝 度 Y(%)	エネル ギー効 率	量子効 率 Q(%)	発光ピー ク (nm)	ピーク強 度 (nm)	
Nd1	0	494	0.090	0.456	100.0	100.0	100.0	495	100.0	8.0
Nd2	0.005	494	0.084	0.446	101.3	103.6	103.6	495	103.9	9.1
Nd3	0.01	494	0.078	0.440	97.5	99.9	99.6	495	100.8	10.3
Nd4	0.02	494	0.074	0.442	102.8	104.7	104.6	495	112.1	11.2
Nd5	0.04	495	0.074	0.445	102.5	102.6	102.7	495	112.4	14.8
Nd6	0.08	494	0.076	0.435	86.0	87.7	87.6	494	98.1	18.6

[表14]

	Lnの配 合比 y	EX=400nm						EX=460nm		中央粒 径 Dm
		発光ピー ク (nm)	色調 x	色調 y	発光輝 度 Y(%)	エネル ギー効 率	量子効 率 Q(%)	発光ピー ク (nm)	ピーク強 度 (nm)	
Gd1	0	494	0.090	0.456	100.0	100.0	100.0	495	100.0	8.0
Gd2	0.005	494	0.085	0.454	106.6	108.4	108.3	495	106.8	7.0
Gd3	0.01	494	0.077	0.444	105.1	108.6	108.2	495	107.5	9.2
Gd4	0.02	494	0.078	0.440	101.4	103.5	103.4	495	106.5	9.7
Gd5	0.04	494	0.081	0.441	92.3	92.6	92.7	495	100.6	11.8
Gd6	0.08	493	0.096	0.413	64.3	66.9	67.1	494	64.9	7.9

[表15]

	Lnの配 合比 y	EX=400nm						EX=460nm		中央粒 径 Dm
		発光ピー ク (nm)	色調 x	色調 y	発光輝 度 Y(%)	エネル ギー効 率	量子効 率 Q(%)	発光ピー ク (nm)	ピーク強 度 (nm)	
Tb1	0	494	0.090	0.456	100.0	100.0	100.0	495	100.0	8.0
Tb2	0.005	494	0.075	0.434	98.5	100.0	100.0	494	103.5	11.8
Tb3	0.01	494	0.076	0.435	95.8	100.1	99.9	494	103.6	11.9
Tb4	0.02	494	0.076	0.436	96.4	98.9	98.9	494	105.5	12.4
Tb5	0.04	494	0.079	0.438	97.5	98.2	98.2	495	107.8	16.5
Tb6	0.08	495	0.088	0.455	100.9	103.5	103.9	496	118.1	13.1

[表16]

	Lnの配 合比 y	EX=400nm						EX=460nm		中央粒 径 Dm
		発光ピー ク (nm)	色調 x	色調 y	発光輝 度 Y(%)	エネル ギー効 率	量子効 率 Q(%)	発光ピー ク (nm)	ピーク強 度 (nm)	
Y1	0	494	0.090	0.456	100.0	100.0	100.0	495	100.0	8.0
Y2	0.005	495	0.077	0.453	94.7	103.4	102.8	496	123.9	11.8
Y3	0.01	495	0.078	0.452	99.8	105.5	105.2	495	120.0	10.5
Y4	0.02	494	0.080	0.444	87.2	95.0	94.7	495	112.0	10.5
Y5	0.04	494	0.083	0.434	70.0	78.4	78.3	495	93.2	8.8
Y6	0.08	494	0.083	0.440	100.2	104.8	104.7	494	106.6	11.2

[表17]

	Lnの配 合比 y	EX=400nm						EX=460nm		中央粒 径 Dm
		発光ピー ク (nm)	色調 x	色調 y	発光輝 度 Y(%)	エネル ギー効 率	量子効 率 Q(%)	発光ピー ク (nm)	ピーク強 度 (nm)	
Sm1	0	494	0.090	0.456	100.0	100.0	100.0	495	100.0	8.0
Sm2	0.005	494	0.077	0.437	91.6	99.1	98.6	495	100.8	9.2
Sm3	0.01	494	0.075	0.438	96.5	102.5	102.0	495	105.4	9.4
Sm4	0.02	494	0.075	0.442	102.6	106.0	105.7	495	111.6	12.6
Sm5	0.04	495	0.075	0.449	96.8	97.0	97.0	495	105.5	18.1
Sm6	0.08	494	0.077	0.440	78.1	79.1	79.0	494	91.9	22.8

[表18]

	Lnの配 合比 y	EX=400nm						EX=460nm		中央粒 径 Dm
		発光ピー ク (nm)	色調 x	色調 y	発光輝 度 Y(%)	エネル ギー効 率	量子効 率 Q(%)	発光ピー ク (nm)	ピーク強 度 (nm)	
Er1	0	494	0.090	0.456	100.0	100.0	100.0	495	100.0	8.0
Er2	0.005	494	0.074	0.440	115.9	116.9	116.9	495	118.9	11.6
Er3	0.01	495	0.078	0.447	111.5	114.2	113.9	495	118.1	12.8
Er4	0.02	494	0.077	0.434	96.0	99.6	99.4	495	107.2	14.9
Er5	0.04	494	0.081	0.425	90.3	93.8	93.8	494	98.1	14.3
Er6	0.08	494	0.081	0.419	87.9	97.2	96.7	495	98.1	12.8

[表19]

	Lnの配 合比 y	EX=400nm						EX=460nm		中央粒 径 Dm
		発光ピー ク (nm)	色調 x	色調 y	発光輝 度 Y(%)	エネル ギー効 率	量子効 率 Q(%)	発光ピー ク (nm)	ピーク強 度 (nm)	
Ce1	0	494	0.090	0.456	100.0	100.0	100.0	495	100.0	8.0
Ce2	0.005	494	0.076	0.443	113.6	113.8	113.6	495	113.7	9.7
Ce3	0.01	494	0.077	0.440	97.2	101.3	101.0	495	111.6	10.6
Ce4	0.02	494	0.076	0.442	106.9	109.3	109.2	495	111.5	10.3
Ce5	0.04	494	0.078	0.442	99.0	99.9	99.9	495	110.5	15.0
Ce6	0.08	494	0.084	0.438	75.5	80.9	80.7	494	93.8	13.7

[表20]

	Lnの配 合比 y	EX=400nm						EX=460nm		中央粒 径 Dm
		発光ピー ク (nm)	色調 x	色調 y	発光輝 度 Y(%)	エネル ギー効 率	量子効 率 Q(%)	発光ピー ク (nm)	ピーク強 度 (nm)	
Lu1	0	494	0.090	0.456	100.0	100.0	100.0	495	100.0	8.0
Lu2	0.005	494	0.074	0.436	102.5	104.1	104.0	494	108.0	13.4
Lu3	0.01	494	0.075	0.436	97.9	102.6	102.3	494	106.6	13.5
Lu4	0.02	494	0.077	0.427	86.0	89.7	89.5	494	95.8	14.4
Lu5	0.04	493	0.079	0.421	83.5	86.9	86.8	494	90.3	14.0
Lu6	0.08	494	0.086	0.440	96.0	102.1	102.2	495	110.2	12.9

[0163] 原料は、 Ba_3N_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 Eu_2O_3 および Yb_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_4O_7 、 Y_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Er_2O_3 、 CeO_2 および Lu_2O_3 からなる群から選ばれるいずれか1種を使用した。これらの原料を蛍光体1と同様な製造方法を用いて蛍光体Ln1～Ln6の酸窒化物系蛍光体の製造を行った。原料は、所定のモル比となるように製造した。得られた酸窒化物系蛍光体の理論組成は、 $\text{Ba}_{(0.08-y)}\text{Eu}_{0.02}\text{Ln}_y\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ である。

[0164] 蛍光体Ln1～Ln6より、Lnの配合比が大きくなると粒子が大きくなるとともに発光輝度、ピーク強度が向上することがわかる。またLnの配合比が大きすぎると発光輝度、ピーク強度が低下することがわかる。

[0165] <酸窒化物系蛍光体の製造方法>

(1) $\text{L}_x\text{M}_y\text{O}_z\text{N}_{((2/3)x+(4/3)y-(2/3)z)}$:Rの製造方法

$[\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}]$

次に、酸窒化物系蛍光体の製造方法の詳細について、 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ を例に説明する。尚、本件発明は、この製造方法に限定されるものではない。図11は、酸窒化物系蛍光体の製造方法を示す工程図である。

[0166] まず所定配合比となるように、Srの窒化物、Siの窒化物、Siの酸化物、Euの酸化物を混合する。あらかじめSrの窒化物、Siの窒化物、Siの酸化物、Euの酸化物を準

備する。これら原料は、精製したものを用いる方が良いが、市販のものを用いても良い。

[0167] まず、Srの窒化物を粉砕する(P1)。Srの窒化物としては、 Sr_3N_2 を使用することができる。他に、イミド化合物、アミド化合物、酸化物などの化合物を使用することもできる。また原料のSrの化合物は、B、Gaなどを含有するものでもよい。

[0168] また、Siの窒化物を粉砕する(P2)。Siの窒化物としては、 Si_3N_4 を使用することが好ましい。他に、単体、窒化物化合物、イミド化合物、アミド化合物などを使用することもできる。例えば、 $\text{Si}(\text{NH}_2)_2$ 、 Mg_2Si 、 Ca_2Si 、 SiC などである。原料のSiの純度は、3N以上のものが好ましいが、B、Gaなどが含有されていてもよい。

[0169] また、Siの酸化物 SiO_2 を粉砕する(P3)。Siの酸化物としては、 SiO_2 を使用することが好ましい。ここでは、市販のものを用いる(和光純薬製 Silicon Dioxide 99.9%, 190-09072)。

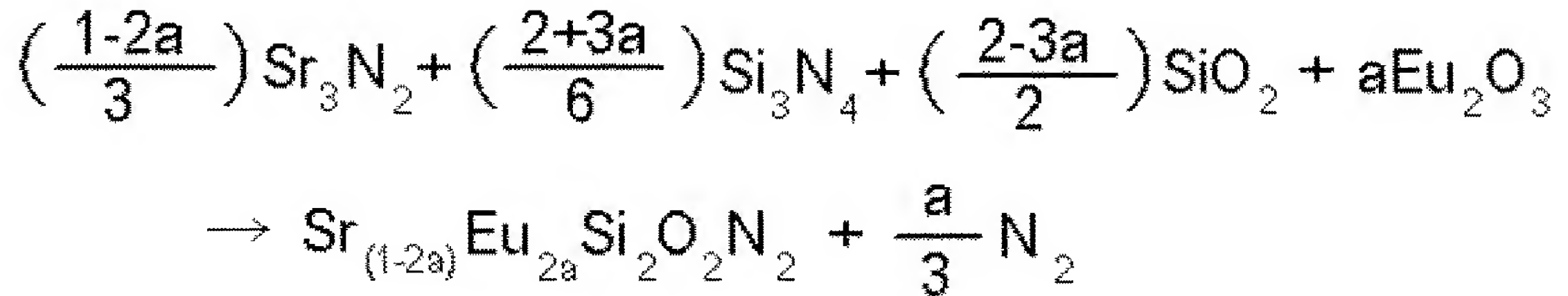
[0170] さらに、Euの酸化物を粉砕する(P4)。Euの酸化物としては、 Eu_2O_3 を使用することが好ましい。他に、窒化物、イミド化合物、アミド化合物などを使用することもできる。特に、酸化ユウロピウムその他、窒化ユウロピウムを使用することが好ましい。これは、生成物中に酸素、又は、窒素が含まれているからである。

[0171] 次に、上記の原料Srの窒化物 Sr_3N_2 、Siの窒化物 Si_3N_4 、Siの酸化物 SiO_2 、Euの酸化物 Eu_2O_3 を秤量して、混合する(P5)。上記原料を、所定の配合比になるように、所定のモル量を秤量する。

[0172] 次に、Srの窒化物、Siの窒化物、Siの酸化物、Euの酸化物の混合物を焼成する(P6)。当該混合物を坩堝に投入し、焼成を行う。混合及び焼成により、 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$:Euで表される酸窒化物系蛍光体を得ることができる(P7)。

[0173] この焼成による酸窒化物系蛍光体の反応式を、化1に示す。

[化1]



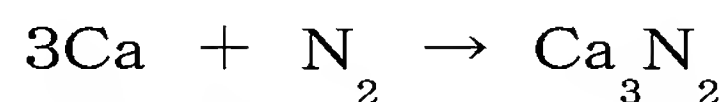
[0174] $[\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}]$

同様に、 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ は次のようにして製造できる。まず所定配合比となるように、Caの窒化物、Siの窒化物、Siの酸化物、Euの酸化物を混合する。あらかじめCaの窒化物、Siの窒化物、Siの酸化物、Euの酸化物を準備する。これら原料は、精製したものをを用いる方が良いが、市販のものをを用いても良い。尚、ここではCaとSiの窒化物を製造するところから説明する。

[0175] まず、原料のCaを粉砕する。原料のCaは、単体を使用することが好ましいが、イミド化合物、アミド化合物、CaOなどの化合物を使用することもできる。また原料Caは、B、Gaなどを含有するものでもよい。原料のCaは、アルゴン雰囲気中、グローブボックス内で粉砕を行う。粉砕により得られたCaは、平均粒径が約 $0.1\mu\text{m}$ から $15\mu\text{m}$ であることが好ましいが、この範囲に限定されない。Caの純度は、2N以上であることが好ましいが、これに限定されない。

[0176] 原料のCaを、窒素雰囲気中で窒化する。この反応式を、化2に示す。

[化2]



Caを、窒素雰囲気中、 $600\sim 900^\circ\text{C}$ 、約5時間、窒化して、Caの窒化物を得ることができる。Caの窒化物は、高純度のものが好ましいが、市販のものも使用することができる。

[0177] 次に、Caの窒化物を粉砕する。Caの窒化物を、アルゴン雰囲気中、若しくは、窒素雰囲気中、グローブボックス内で粉砕を行う。

[0178] また、原料のSiを粉砕する。原料のSiは、単体を使用することが好ましいが、窒化物化合物、イミド化合物、アミド化合物などを使用することもできる。例えば、 Si_3N_4 、 $\text{Si}(\text{NH}_2)_2$ 、 Mg_2Si 、 Ca_2Si 、 SiC などである。原料のSiの純度は、3N以上のものが好

ましいが、B、Gaなどが含有されていてもよい。Siも、原料のCaと同様に、アルゴン雰囲気中、若しくは、窒素雰囲気中、グローブボックス内で粉碎を行う。Si化合物の平均粒径は、約0.1 μm から15 μm であることが好ましい。

[0179] 原料のSiを、窒素雰囲気中で窒化する。この反応式を、化3に示す。

[化3]



ケイ素Siも、窒素雰囲気中、800～1200℃、約5時間、窒化して、窒化ケイ素を得る。本発明で使用する窒化ケイ素は、高純度のものが好ましいが、市販のものも使用することができる。

同様に、Siの窒化物を粉碎する。

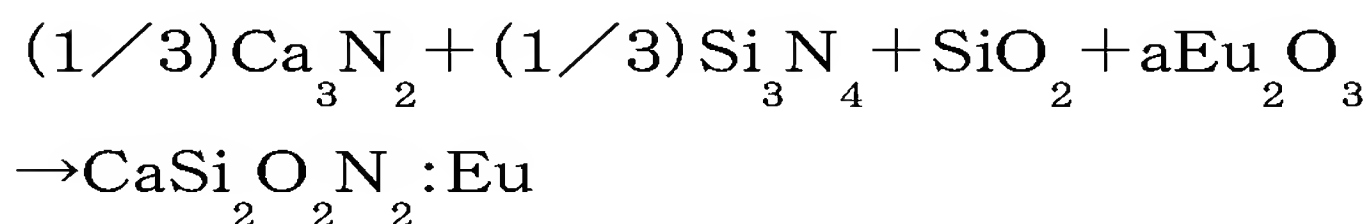
[0180] Siの酸化物である SiO_2 は、市販のものを用いる(和光純薬製 Silicon Dioxide 99.9%, 190-09072)。

[0181] 以上のようにして精製又は製造を行った原料を所定のモル量を秤量する。該秤量した原料を、混合する。

次に、Caの窒化物、Siの窒化物、Siの酸化物、Euの酸化物の混合物をアンモニア雰囲気中、約1500℃で、焼成する。当該混合物を坩堝に投入し、焼成を行う。混合及び焼成により、 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ で表される酸窒化物蛍光体を得ることができる。

[0182] この焼成による酸窒化物系蛍光体の反応式を、化4に示す。

[化4]



ただし、この組成は、配合比率より推定される代表組成であり、その比率の近傍では、実用に耐える十分な特性を有する。また、各原料の配合比率を変更することにより、目的とする蛍光体の組成を変更することができる。

[0183] 焼成は、管状炉、小型炉、高周波炉、メタル炉などを使用することができる。焼成温度は、特に限定されないが、1200から1700℃の範囲で焼成を行うことが好ましく、1400から1700℃の焼成温度が、さらに好ましい。蛍光体11の原料は、窒化ホウ素(BN)材質の坩堝、ボートを用いて焼成を行うことが好ましい。窒化ホウ素材質の坩堝

の他に、アルミナ(Al_2O_3)材質の坩堝を使用することもできる。また、還元雰囲気は、窒素雰囲気、窒素-水素雰囲気、アンモニア雰囲気、アルゴン等の不活性ガス雰囲気等である。

[0184] (2) $\text{L}_X \text{M}_Y \text{Q}_T \text{O}_Z \text{N}_{((2/3)X+(4/3)Y+T-(2/3)Z)}$:Rの製造方法

次に、 $\text{L}_X \text{M}_Y \text{Q}_T \text{O}_Z \text{N}_{((2/3)X+(4/3)Y+T-(2/3)Z)}$:Rで表される酸窒化物蛍光体の製造方法について、 $\text{Sr}_X \text{Si}_Y \text{B}_T \text{O}_Z \text{N}_{((2/3)X+(4/3)Y+T-(2/3)Z-\alpha)}$:Euを例に説明する。

[0185] $\text{Sr}_X \text{Si}_Y \text{B}_T \text{O}_Z \text{N}_{((2/3)X+(4/3)Y+T-(2/3)Z-\alpha)}$:Euの製造方法は、前述の $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$:Euとほぼ同様であるが、あらかじめEuの酸化物に、Bの化合物 H_3BO_3 を乾式混合しておく点異なる。

すなわち、まずEuとBの混合物を粉砕する。粉砕後のEuとBの混合物の平均粒径は、約 $0.1 \mu\text{m}$ から $15 \mu\text{m}$ であることが好ましい。次に、前述の $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$:Euの製造工程とほぼ同様に、Srの窒化物、Siの窒化物、Siの酸化物、Bを含有するEuの酸化物、を混合する。該混合後、焼成を行い、目的の酸窒化物系蛍光体を得ることができる。

[0186] Bの化合物を混合するEuの化合物としては、酸化ユウロピウム以外に、金属ユウロピウム、窒化ユウロピウムなどであっても良い。また、Euのイミド化合物、アミド化合物を用いることもできる。酸化ユウロピウムは、高純度のものが好ましいが、市販のものも使用することができる。Bの化合物を乾式混合するが、湿式混合することもできる。これらの混合物は、酸化されやすいものもあるため、Ar雰囲気中、又は、窒素雰囲気中、グローブボックス内で、混合を行うことが好ましい。

[0187] また、 $\text{L}_X \text{M}_Y \text{Q}_T \text{O}_Z \text{N}_{((2/3)X+(4/3)Y+T-(2/3)Z)}$:R中のQは、B以外に、Li、Na、K等であっても良い。その場合には、Bの化合物に代えて、それらの化合物をEuの化合物に混合しておけば良い。例えば、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 RbCl 、 CsCl 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 、 HfCl_4 、 MnO_2 、 ReCl_5 、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 AgNO_3 、 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 GeO_2 、 $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 等を使用することができる。

[0188] <窒化物系蛍光体>

窒化物蛍光体は、アルカリ土類金属窒化物蛍光体であることが好ましく、アルカリ土

類金属窒化珪素蛍光体であることがより好ましい。アルカリ土類金属窒化珪素蛍光体としては、 $M_2Si_5N_8:Eu$ 、 $MSi_7N_{10}:Eu$ 、 $M_{1.8}Si_5O_{0.2}N_8:Eu$ 、 $M_{0.9}Si_7O_{0.1}N_{10}:Eu$ (Mは、Sr、Ca、Ba、Mg、Znから選ばれる少なくとも1種以上である。)などが挙げられる。この窒化物蛍光体では、発光輝度を向上させるために、Bが含まれていることが好ましい。また、このB(ホウ素)の含有量は、1ppm以上10000ppm以下であることが好ましく、この範囲のホウ素を含有させることでより効果的に発光輝度を向上させることができる。

[0189] 窒化物系蛍光体は、一般式、 $L_xM_yN_{((2/3)x+(4/3)y)}:R$ 若しくは $L_xM_yO_zN_{((2/3)x+(4/3)y-(2/3)z)}:R$ で表される。ここでLは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の第II族元素で表せる。Mは、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の第IV族元素である。Rは、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Luからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の希土類元素である。X、Y、Zは、 $0.5 \leq X \leq 3$ 、 $1.5 \leq Y \leq 8$ 、 $0 < Z \leq 3$ である。より好ましくは、 $0.5 \leq X \leq 3$ 、 $1.5 \leq Y \leq 8$ 、 $0 < Z \leq 1.5$ である。尚、本件発明において蛍光体中に含まれる酸素及び窒素の含有量は、例えば酸素窒素同時分析装置((株)堀場製作所、EMGA-650型)で測定することができる。

[0190] この窒化物系蛍光体は、Mn又はBが1ppm以上10000ppm以下含まれていることが好ましい。この窒化物系蛍光体は、一般式、 $L_xM_yN_{((2/3)x+(4/3)y)}:R$ 若しくは $L_xM_yO_zN_{((2/3)x+(4/3)y-(2/3)z)}:R$ に対して、Mn又はBが1ppm以上10000ppm以下含まれている。原料に添加するホウ素は、単体、ホウ化物、窒化ホウ素、酸化ホウ素、ホウ酸塩等が使用できる。

[0191] Lは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の第II族元素である。そのため、Ca又はSrを単独で使用することもできるが、CaとSr、CaとMg、CaとBa、CaとSrとBaなどの組合せも可能である。このCa又はSrのいずれか一方の元素を有しており、CaとSrの一部を、Be、Mg、Ba、Znで置換してもよい。2種以上の混合物を使用する場合、所望により配合比を変えることができる。ここで、Srのみ、若しくは、Caのみのときより、SrとCaとを混合した方が、より長波長側にピーク波長がシフトする。SrとCaのモル比が、7:3若しくは3:7のとき、Ca、Srのみを用いた

場合と比べて、長波長側にピーク波長がシフトしている。さらに、SrとCaのモル比が、ほぼ5:5のとき、最も長波長側にピーク波長がシフトする。

[0192] Mは、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の第IV族元素である。そのため、Siを単独で使用することもできるが、CとSi、GeとSi、TiとSi、ZrとSi、GeとTiとSiなどの組合せも可能である。Siの一部を、C、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfで置換してもよい。Siを必須とする混合物を使用する場合、所望により配合比を変えることができる。例えば、Siを95重量%用いて、Geを5重量%用いることができる。

[0193] Rは、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Yb、Luからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の希土類元素である。Euを単独で使用することもできるが、CeとEu、PrとEu、LaとEuなどの組合せも可能である。特に、賦活剤として、Euを用いることにより、黄色から赤色領域にピーク波長を有する発光特性に優れた窒化物系蛍光体を提供することができる。Euの一部を他の元素で置換することにより、他の元素は、共賦活として作用する。共賦活とすることにより色調を変化させることができ、発光特性の調整を行うことができる。Euを必須とする混合物を使用する場合、所望により配合比を変えることができる。以下の実施例では、発光中心に主として希土類元素であるユウロピウムEuを用いる。ユウロピウムは、主に2価と3価のエネルギー準位を持つ。本発明の蛍光体は、母体のアルカリ土類金属系窒化ケイ素に対して、 Eu^{2+} を賦活剤として用いる。 Eu^{2+} は、酸化されやすく、3価の Eu_2O_3 の組成で市販されている。しかし、市販の Eu_2O_3 では、Oの関与が大きく、良好な蛍光体を得られにくい。そのため、 Eu_2O_3 からOを、系外へ除去したものを使用することが好ましい。たとえば、ユウロピウム単体、窒化ユウロピウムを用いることが好ましい。

[0194] ホウ素を添加した場合の効果は、 Eu^{2+} の拡散を促進し、発光輝度、エネルギー効率、量子効率等の発光特性の向上を図ることができる。また、粒径を大きくし、発光特性の向上を図ることができる。また、マンガンを添加した場合も、同様である。前記窒化物系蛍光体の組成中に酸素が含有されている。

[0195] 窒化物系蛍光体について、具体例を用いて説明する。これらの窒化物系蛍光体の励起スペクトルは、図面を参照して説明する。図12は、窒化物系蛍光体($\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$:

Eu)の規格化した励起スペクトルを示す図である。図13は、窒化物系蛍光体($\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$)の規格化した励起スペクトルを示す図である。図14は、窒化物系蛍光体($(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$)の規格化した励起スペクトルを示す図である。

[0196] $[(\text{Ca}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})_2\text{Si}_5\text{N}_8]$

窒化物系蛍光体の具体例として、 $(\text{Ca}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})_2\text{Si}_5\text{N}_8$ について説明する。表21は、種々のB含有量で作成した $(\text{Ca}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})_2\text{Si}_5\text{N}_8$ の発光特性を示す。表21では、蛍光体49の窒化物系蛍光体を基準に、発光輝度、量子効率を相対値で示している。蛍光体49乃至52において、Eu濃度は0.03である。Eu濃度は、Caのモル濃度に対してのモル比である。

[表21]

例	Bの添加量 (ppm)	色調 x	色調 y	発光輝度 (%)	量子効率 (%)
49	10	0.596	0.398	100	100
50	200	0.598	0.397	107	108
51	500	0.598	0.396	112	113
52	1000	0.598	0.396	110	112

[0197] この $(\text{Ca}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})_2\text{Si}_5\text{N}_8$ は、次のようにして製造した。

まず、原料のCaを1〜15 μm に粉砕し、窒素雰囲気中で窒化した。その後、Caの窒化物を0.1〜10 μm に粉砕した。原料のCaを20g秤量し、窒化を行った。

同様に、原料のSiを1〜15 μm に粉砕し、窒素雰囲気中で窒化した。その後、Siの窒化物を0.1〜10 μm に粉砕した。原料のSiを20g秤量し、窒化を行った。

次に、Euの化合物 Eu_2O_3 に、Bの化合物 H_3BO_3 を湿式混合した。Euの化合物 Eu_2O_3 を20g、 H_3BO_3 を所定量秤量した。 H_3BO_3 を溶液とした後、 Eu_2O_3 に混合し、乾燥した。乾燥後、700℃〜800℃で約5時間、酸化雰囲気中で焼成を行った。これによりBが添加された酸化ユウロピウムが製造された。この焼成後、EuとBとの混合物を0.1〜10 μm に粉砕した。

Caの窒化物、Siの窒化物、EuとBの混合物を、窒素雰囲気中で混合した。蛍光体49乃至52において、原料である窒化カルシウム Ca_3N_2 ：窒化ケイ素 Si_3N_4 ：酸化ユウロピウム Eu_2O_3 の各元素の混合比率(モル比)は、Ca:Si:Eu=1.94:5:0.06となるように調整する。この混合比率になるように、 Ca_3N_2 (分子量148.26)、 Si_3N_4 (分

子量140.31)を、EuとBの混合物を秤量し、混合を行った。Bの添加量は、最終組成の分子量に対して10ppm、200ppm、500ppm、1000ppmである。

上記化合物を混合し、焼成を行った。焼成条件は、アンモニア雰囲気中、上記化合物を坩堝に投入し、室温から徐々に昇温して、約1600℃で約5時間、焼成を行い、ゆっくりと室温まで冷却した。一般に、添加していたBは、焼成を行っても組成中に残留しているが、焼成によりBの一部が飛散して、最終生成物中に、当初の添加量よりも少ない量が残存している場合がある。

[0198] 蛍光体49乃至52の窒化物系蛍光体の発光輝度及び量子効率は、蛍光体49を100%とし、これを基準に相対値で表す。表21よりBを10000ppm以下添加したとき、特に1ppm以上1000ppm以下添加したとき、発光輝度、量子効率とも高い値を示した。

[0199] 蛍光体49乃至52の平均粒径は、6.3乃至7.8 μm であった。また、蛍光体49〜52には、酸素が、0.5〜1.2重量%含有されていた。蛍光体49〜52に係る窒化物系蛍光体は、窒化ホウ素材質の坩堝を用い、アンモニア雰囲気中で焼成を行っている。蛍光体49〜52に係る窒化物系蛍光体は、温度特性が極めて良好である。例えば、蛍光体51の窒化物系蛍光体の温度特性は、100℃のとき97%、200℃のとき70%であった。また、蛍光体49乃至52の窒化物系蛍光体は、460nmの励起光源により励起させたとき609nm近傍にピーク波長を有する。

[0200] $[(\text{Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})_2\text{Si}_5\text{N}_8]$

窒化物系蛍光体の具体例として、 $(\text{Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})_2\text{Si}_5\text{N}_8$ について説明する。表22は、種々のB含有量で作成した $(\text{Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})_2\text{Si}_5\text{N}_8$ の発光特性を示す。表22では、蛍光体53の窒化物系蛍光体を基準に、発光輝度、量子効率を相対値で示している。蛍光体53乃至58において、Eu濃度は0.03である。Eu濃度は、Srのモル濃度に対してのモル比である。

[表22]

例	Bの添加量 (ppm)	色調 x	色調 y	発光輝度 (%)	量子効率 (%)
53	10	0.618	0.375	100	100
54	100	0.619	0.374	104	107
55	200	0.620	0.373	105	109
56	500	0.618	0.376	106	105
57	1000	0.620	0.373	97	102
58	5000	0.625	0.368	95	110

[0201] 蛍光体53乃至58は、蛍光体49乃至52と、ほぼ同じ製造方法により製造を行った。蛍光体49乃至52で使用したCaに代えて、蛍光体53乃至58は、Srを使用した。蛍光体49乃至52は約1600℃で焼成を行ったが、蛍光体53乃至58は約1350℃で焼成を行った。

[0202] 表22よりBを10000ppm以下添加したとき、特に10ppm以上5000ppm以下添加したとき、発光輝度、量子効率とも高い値を示した。蛍光体53乃至58の窒化物系蛍光体の平均粒径は、2.1乃至4.7 μm であった。酸素濃度は、0.3〜1.1重量%であった。

[0203] 次に、焼成温度を変えた例について説明する。

表23は、蛍光体52乃至58とは異なる温度で焼成した $(\text{Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})_2\text{Si}_5\text{N}_8$ の発光特性を示す。蛍光体52乃至58では、1350℃で焼成を行ったが、蛍光体59乃至63では約1600℃で焼成を行った。表23では、蛍光体59の窒化物系蛍光体を基準に、発光輝度、量子効率を相対値で示している。蛍光体59乃至63において、Eu濃度は0.03である。Eu濃度は、Srのモル濃度に対してのモル比である。

[表23]

例	Bの添加量 (ppm)	色調 x	色調 y	発光輝度 (%)	量子効率 (%)
59	10	0.629	0.364	100	100
60	100	0.628	0.365	101	101
61	500	0.629	0.364	102	103
62	1000	0.628	0.365	98	98
63	5000	0.629	0.364	92	97

[0204] 表23よりBを1000ppm以下添加したとき、特に10ppm以上500ppm以下添加したとき、発光輝度、量子効率とも高い値を示した。蛍光体59乃至63の窒化物系蛍光体の平均粒径は、3.2乃至3.9 μm であった。

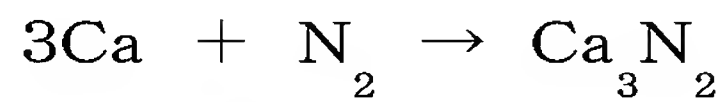
[0205] <窒化物系蛍光体の製造方法>

次に、Bを含有する窒化物系蛍光体 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ の製造方法を説明するが、本製造方法に限定されない。

[0206] まず、原料のCaを粉砕する(P11)。原料のCaは、単体のほか、イミド化合物、アミド化合物などの化合物を使用することもできる。

原料のCaを、窒素雰囲気中で窒化する(P12)。この反応式を、化5に示す。

[化5]



Caを、窒素雰囲気中、600～900℃、約5時間、窒化して、Caの窒化物を得ることができる。次に、Caの窒化物を粉砕する(P13)。

[0207] 一方で、原料のSiを粉砕する(P14)。原料のSiは、単体のほか、窒化物化合物、イミド化合物、アミド化合物などを使用することもできる。例えば、 Si_3N_4 、 $\text{Si}(\text{NH}_2)_2$ 、 Mg_2Si などである。

原料のSiを、窒素雰囲気中で窒化する(P15)。この反応式を、化6に示す。

[化6]

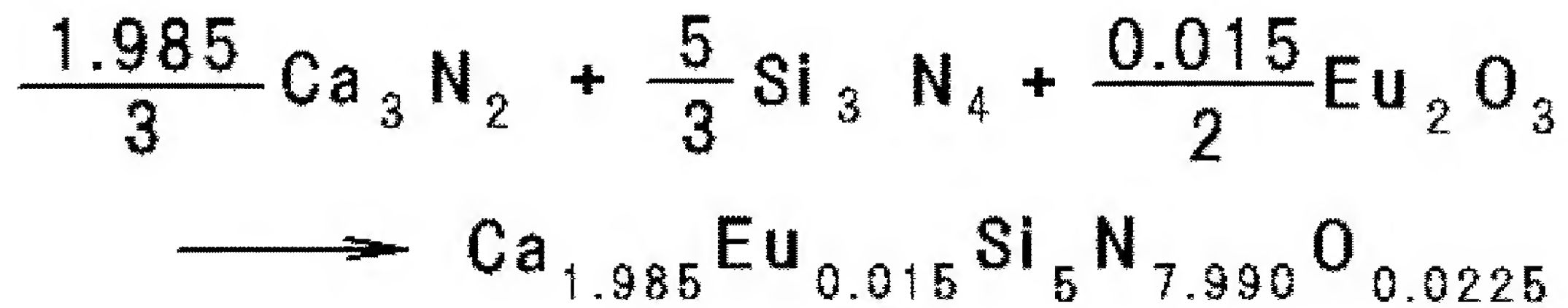


ケイ素Siも、窒素雰囲気中、800～1200℃、約5時間、窒化して、窒化ケイ素を得る。同様に、Siの窒化物を粉砕する(P16)。

[0208] 次に、Euの化合物 Eu_2O_3 に、Bの化合物 H_3BO_3 を混合する(P17)。Euの化合物として、酸化ユウロピウムを使用するが、金属ユウロピウム、窒化ユウロピウムなども使用可能である。このほか、原料のEuは、イミド化合物、アミド化合物を用いることもできる。Euの化合物 Eu_2O_3 と、Bの化合物 H_3BO_3 との混合物を、酸化雰囲気中で焼成する(P18)。EuとBの混合物を粉砕する(P19)。上記粉砕を行った後、Caの窒化物、Siの窒化物、EuとBの混合物を混合する(P20)。尚、P17～P19の工程を省略し、P20の工程で、Caの窒化物、Siの窒化物、Euの化合物 Eu_2O_3 、Bの化合物 H_3BO_3 を、混合することもできる。

[0209] Caの窒化物、Siの窒化物、EuとBの混合物をアンモニア雰囲気中で、焼成する(P21)。焼成により、Bが添加された $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ で表される蛍光体を得ることができる(P22)。この焼成による窒化物系蛍光体の反応式を、化7に示す。

[化7]



ただし、各原料の配合比率を変更することにより、目的とする蛍光体の組成を変更することができる。

[0210] 焼成温度は、1200から2000℃の範囲で焼成を行うことができるが、1400から1800℃の焼成温度が好ましい。また、還元雰囲気は、窒素、水素、アルゴン、二酸化炭素、一酸化炭素、アンモニアの少なくとも1種以上を含む雰囲気とする。ただし、これら以外の還元雰囲気下でも焼成を行うことができる。

以上の製造方法を使用することにより、目的とする窒化物系蛍光体を得ることが可能である。

[0211] <その他の蛍光体>

蛍光体11として、酸窒化物系蛍光体や窒化物系蛍光体と組み合わせて、次のような蛍光体を用いることができる。すなわち、Eu等のランタノイド系、Mn等の遷移金属系の元素により主に付活されるアルカリ土類ハロゲンアパタイト蛍光体、アルカリ土類金属ホウ酸ハロゲン蛍光体、アルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体、アルカリ土類ケイ酸塩、希土類酸硫化物、アルカリ土類硫化物、アルカリ土類チオガレート、アルカリ土類窒化ケイ素、ゲルマン酸塩、又は、Ce等のランタノイド系元素で主に付活される希土類アルミン酸塩、希土類ケイ酸塩、又は、Eu等のランタノイド系元素で主に賦活される有機及び有機錯体等から選ばれる少なくともいずれか1以上であることが好ましい。具体例として、下記の蛍光体を使用することができるが、これに限定されない。

[0212] Eu等のランタノイド系、Mn等の遷移金属系の元素により主に付活されるアルカリ土類ハロゲンアパタイト蛍光体には、 $\text{M}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}:\text{R}$ (Mは、Sr、Ca、Ba、Mg、Znから選ばれる少なくとも1種以上である。Xは、F、Cl、Br、Iから選ばれる少なくとも1種以

上である。Rは、Eu、Mn、EuとMn、のいずれか1以上である。)などがある。

[0213] Eu等のランタノイド系、Mn等の遷移金属系の元素により主に付活されるアルカリ土類ハロゲンアパタイト蛍光体には、 $M_{10}(PO_4)_6X_2:R$ (Mは、Sr、Ca、Ba、Mg、Znから選ばれる少なくとも1種以上である。Xは、F、Cl、Br、Iから選ばれる少なくとも1種以上である。Rは、Euを必須とする希土類元素である。)などがある。

[0214] アルカリ土類金属ホウ酸ハロゲン蛍光体には、 $M_2B_5O_9X:R$ (Mは、Sr、Ca、Ba、Mg、Znから選ばれる少なくとも1種以上である。Xは、F、Cl、Br、Iから選ばれる少なくとも1種以上である。Rは、Eu、Mn、EuとMn、のいずれか1以上である。)などがある。

[0215] アルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体には、 $SrAl_2O_4:R$ 、 $Sr_4Al_{14}O_{25}:R$ 、 $CaAl_2O_4:R$ 、 $BaMg_2Al_{16}O_{27}:R$ 、 $BaMg_2Al_{16}O_{12}:R$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17}:R$ (Rは、Eu、Mn、EuとMn、のいずれか1以上である。)などがある。

[0216] 希土類酸硫化物蛍光体には、 $La_2O_2S:Eu$ 、 $Y_2O_2S:Eu$ 、 $Gd_2O_2S:Eu$ などがある。

[0217] Ce等のランタノイド系元素で主に賦活される希土類アルミン酸塩蛍光体には、 $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ 、 $(Y_{0.8}Gd_{0.2})_3Al_5O_{12}:Ce$ 、 $Y_3(Al_{0.8}Ga_{0.2})_5O_{12}:Ce$ 、 $(Y, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$ 、 $Tb_3Al_5O_{12}:Ce$ 、 $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ 、Prの組成式で表されるガーネット構造を有するYAG系蛍光体などがある。

[0218] その他の蛍光体には、 $ZnS:Ag$ 、 $ZnS:Cu$ 、 $ZnS:Mn$ 、 $Zn_2GeO_4:Mn$ 、 $MGa_2S_4:Eu$ (Mは、Sr、Ca、Ba、Mg、Znから選ばれる少なくとも1種以上である。Xは、F、Cl、Br、Iから選ばれる少なくとも1種以上である。)などがある。また、 $MSi_7N_{10}:Eu$ 、 $M_{0.8}Si_{0.2}O_5N_8:Eu$ 、 $M_{0.9}Si_{0.1}O_7N_{10}:Eu$ (Mは、Sr、Ca、Ba、Mg、Znから選ばれる少なくとも1種以上である。)などもある。

[0219] 上述の蛍光体は、所望に応じてEuに代えて、又は、Euに加えてTb、Cu、Ag、Au、Cr、Nd、Dy、Co、Ni、Ti等から選択される1種以上を含有させることもできる。また、上記蛍光体以外の蛍光体であって、同様の性能、効果を有する蛍光体も使用することができる。

[0220] これらの蛍光体は、発光素子10の励起光により、黄色、赤色、緑色、青色系領域に

発光スペクトルを有する蛍光体を使用することができるほか、これらの中間色である黄色、青緑色、橙色などに発光スペクトルを有する蛍光体も使用することができる。これらの蛍光体を酸窒化物系蛍光体や窒化物系蛍光体と組み合わせて使用することにより、種々の発光色を有する発光装置を製造することができる。

[0221] 実施の形態4.

本実施の形態では、250nmから420nmまでに主発光ピークを持つ発光素子を用い、発光素子の発光によって実質的に直接励起される直接励起蛍光体(第1の蛍光体)を少なくとも2種以上と、該2種以上の直接励起蛍光体からの光の一部により励起される間接励起蛍光体(第2の蛍光体)とを用いる。2種以上の直接励起蛍光体は、結晶性を有する酸窒化物系蛍光体若しくは窒化物系蛍光体を1種以上含むようにする。間接励起蛍光体には、YAG系蛍光体を用いることが好ましい。その他の点は、実施の形態3と同様である。

[0222] 具体的には、直接励起蛍光体として、(a)酸窒化物蛍光体または窒化物蛍光体と、

(b) $(M1_{1-a}Eu)_a(PO_4)_6Q_2$ (M1は、Mg、Ca、Ba、SrおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、Qは、F、Cl、BrおよびIからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、aは $0.0001 \leq a \leq 0.5$ を満たす数を表す。)、

$(M1_{1-a}Eu)_aB_2O_5Q_9$ (M1は、Mg、Ca、Ba、SrおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、Qは、F、Cl、BrおよびIからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、aは $0.0001 \leq a \leq 0.5$ を満たす数を表す。)、

$M3_{1-a}Eu_aMg_{10}Al_{17}O_{17}$ (M3は、Ca、Ba、SrおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、aは $0.0001 \leq a \leq 0.5$ を満たす数を表す。)、

$(M1_{1-a}Eu)_aAl_{14}O_{25}$ (M1は、Mg、Ca、Ba、SrおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、aは $0.0001 \leq a \leq 0.5$ を満たす数を表す。)、

$M3_{1-a}Eu_aMg_{1-b}Mn_bAl_{10}O_{17}$ (M3は、Ca、Ba、SrおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、aは $0.0001 \leq a \leq 0.5$ を満たす数を表し、bは $0.0001 \leq b \leq 0.5$ を満たす数を表す。)、 及び $M1_{1-a}Eu_aAl_2O_4$ (M1は、Mg、Ca、Ba、SrおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、aは $0.0001 \leq a \leq 0.5$ を満たす数を表す。)からなる群から選ばれる少なくとも1種以上を用い、

間接蛍光体として、 $(\text{Re}_{1-x}\text{Sm}_x)_3(\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y)_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ ($0 \leq x < 1$, $0 \leq y \leq 1$ 、但し、Reは、Y、Gd、Laからなる群から選択される少なくとも一種の元素である。)を用いることが好ましい。

この組合せの蛍光体を、250〜420nmにピーク波長を持つ発光素子と組み合わせることにより、高輝度で、演色性の高い白色発光素子を構成することができる。

[0223] 実施の形態5.

以上説明したように、実施の形態1や2は、いずれも複数の蛍光体をそれぞれ直接遷移型とすることにより、発光素子の電流値の変動に対する発光色の変動(色ずれ)、及び駆動機構の相違(特に、DC駆動とパルス駆動の相違)による発光色の変動を極めて小さく抑えている。

以下に発光素子の電流値の変動及び駆動機構の相違以外の要因による発光色の変動を考慮したときのより好ましい形態について説明する。

[0224] 実施の形態1〜4の発光装置では、複数の蛍光体は、励起効率の励起波長依存性を考慮して組成及び組成比を設定することが好ましく、このようにすると、発光素子の発光波長の変動による色ずれを防止することができる。

すなわち、実施の形態1〜4のように2種類以上の蛍光体を用いて発光装置を構成した場合、発光素子の発光波長の変動により、2つの蛍光体における励起効率の波長依存性が異なる場合には、光の混合比が変化し、発光色が変動する。

しかしながら、発光素子の発光波長が変化した場合でも、複数の蛍光体の励起効率が同じように変化するようにして、発光素子の発光波長の変動範囲において、光の混合比が常に一定に保たれるように組成を設定すると、発光素子の発光波長の変動による色ずれを防止することができる。

[0225] この色ずれ防止の仕組みについて、具体的な組成の蛍光体を例に説明する。

まず、半導体発光素子は、図15に示すように、投入電流を増加することにより、ピーク波長が短波長側にシフトする。これは、投入電流を増加すると、電流密度が大きくなって、バンドギャップが大きくなることなどによる。発光素子への電流密度が小さい場合の発光スペクトルのピーク波長と、投入電流を増加させた時の発光スペクトルのピーク波長との変動は、例えば、20mAから100mAの投入電流の変化に対して、約

10nm程度である(図15)。

[0226] これに対して、例えば、 $Y_3(Al_{0.8}Ga_{0.2})_5O_{12}:Ce$ で表されるYAG系蛍光体(図16)の励起スペクトルにおけるピーク波長は約448nmであるが、その励起スペクトルのピーク波長448nmの光で励起したときの発光強度を100とした場合、波長460nmの光で励起したときの発光強度は95となる。また、そのYAG系蛍光体において、448nm〜460nmの範囲内の波長の光に対して、発光強度はほぼ線形で変化する。

[0227] 一方、例えば、 $(Sr_{0.579}Ca_{0.291}Eu_{0.03})_2Si_5N_8$ で表される窒化物蛍光体の励起スペクトルにおけるピーク波長は約450nmであるが、この励起スペクトルのピーク波長450nmの発光強度を100とした場合、460nmでの発光強度は95である(図17)。また、448nm〜460nmの範囲の光に対して、この窒化物蛍光体の発光強度もほぼ線形で変化する。

そこで、発光素子として、電流を投入した直後(例えば、20mA程度の低い電流値のとき)の発光ピーク波長が460nmである素子を選択すると、その発光素子において投入電流を増加して100mAの電流を投入した場合、発光ピーク波長は約450nmとなるが、波長460nmの光で励起した場合と、波長450nmの光で励起した場合とでは、窒化物蛍光体の励起効率とYAG系蛍光体の励起効率の比率には変化がない。

[0228] したがって、その発光素子の電流投入量を20mAから100mAに増加させたときの、発光素子の発光波長の変化に対するYAG系蛍光体の発光強度の変化量と窒化物蛍光体の発光強度の変化量は等しくなる。

これにより、発光素子における投入電流量により発光ピーク波長が変化した場合であっても、YAG系蛍光体の発光強度と窒化物蛍光体の発光強度の比を一定にでき、色ずれの発生を無くすることができる。

尚、発光素子の電流投入量を、例えば、20mAから100mAに増加させた場合、発光素子の発光強度は高くなって、YAG系蛍光体の発光強度と窒化物蛍光体の発光強度はそれぞれ高くなるが、YAG系蛍光体と窒化物蛍光体の間の発光強度比は一定に保たれる。したがって、発光装置全体としての発光強度は高くなるが、色ずれが生じることはない。

例えば、後述の実施例15及び16は、直接遷移型の発光中心を持つ蛍光体を選択し、かつ励起効率の励起波長依存性を考慮して発光装置を構成したものである。実施例15及び16は、励起効率の励起波長依存性を考慮していない比較例5の発光装置と比較して、電流密度の変動に対する色ずれ及び演色性の変化が小さく、光源として優れている。

以上2つの蛍光体について説明したが、3種類又はそれ以上の場合でも理屈は同じである。

以上のようにすると、調光可能な照明光源として用いた場合でも色ずれのない照明とでき、また、パルス駆動の場合と連続発光の場合とで発光色の変化をより小さくできる。

[0229] 実施の形態6.

実施の形態1〜5では、さらに各蛍光体の発光強度の温度依存性を考慮して組成及び組成比を設定することにより、温度変動に対する色ずれを防止できる。すなわち、本形態では、好ましくは各蛍光体の周囲温度の変化にともなう発光強度の変化が互いにほぼ等しくなるように各組成及び組成比を設定する。使用環境温度の変化や発光素子の発熱等により蛍光体の周囲温度の変化による色ずれを防止するためである。すなわち、発光強度の温度依存性が異なると、周囲温度の変化によって蛍光体間の発光強度比が変動して色ずれが生じるからである。

また、一般に、蛍光体は周囲温度の上昇と共に励起効率が低下するため、蛍光体から出光する光の出力も低下するが、その低下率はいうまでもなく小さい方が好ましい。

[0230] 本実施の形態1においては、周囲温度を1℃変化させたときの相対発光出力の低下割合を発光出力低下率と定義し、2以上の蛍光体の発光出力低下率は共に $4.0 \times 10^{-3} [\text{a. u.} / ^\circ\text{C}]$ 以下、好ましくは $3.0 \times 10^{-3} [\text{a. u.} / ^\circ\text{C}]$ 以下、より好ましくは $2.0 \times 10^{-3} [\text{a. u.} / ^\circ\text{C}]$ 以下となるように蛍光体の組成を調整する。すなわち、パーセント表示で示すと、2以上の蛍光体の発光出力低下率は共に $0.4 [\% / ^\circ\text{C}]$ 以下、好ましくは $0.3 [\% / ^\circ\text{C}]$ 以下、より好ましくは $0.2 [\% / ^\circ\text{C}]$ 以下となるように蛍光体の組成を調整する。これにより、従来と比較して発熱を伴う発光装置全体の光束[1m

]の低下を更に抑えることが可能である。したがって、本形態では、上述の範囲に発光出力低下率を調整し、かつ2以上の蛍光体の温度上昇に対する発光出力低下率がほぼ等しい構成としてある。このようにすることにより発熱によって励起効率が低下する蛍光体の温度特性がほぼ同じとなり、周囲温度が変化しても色ズレの発生を抑えることが可能な発光装置を形成することができる。

[0231] 近紫外領域から可視光の短波長領域の励起光を用いた、例えば、後述の実施例1と比較例6とを比べる。

実施例1では、 $\text{La}_{\frac{1}{3}}\text{Al}_{\frac{1}{5}}\text{O}_{\frac{12}{5}}:\text{Ce}$ や $\text{Ca}_{\frac{1}{2}}\text{Si}_{\frac{1}{5}}\text{N}_{\frac{8}{5}}:\text{Eu}$ など比較的、温度上昇に対する輝度の低下の少ない蛍光体を用いている。一方、比較例6は直接遷移型の発光中心を持つ蛍光体ではあるが、温度上昇に対する輝度の低下の比較的大きい、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ や $\text{CaS}:\text{Eu}$ を用いている。この違いにより、実施例1の発光装置は、比較例6の発光装置に比べて、色ずれ及び演色性の変化が少なく、光源として優れている。

[0232] 実施の形態7.

実施の形態7の発光装置は、表面実装型の発光装置であり、その構成要素は実施の形態1と同様である(図18)。発光素子101は、紫外光励起の窒化物半導体発光素子を用いることができる。また、発光素子101は、青色光励起の窒化物半導体発光素子も用いることもできる。ここでは、紫外光励起の発光素子101を例にとって、説明する。発光素子101は、発光層として発光ピーク波長が約370nmのInGaN半導体を有する窒化物半導体発光素子を用いる。より具体的なLEDの素子構造としてサファイア基板上に、アンドープの窒化物半導体であるn型GaN層、Siドープのn型電極が形成されn型コンタクト層となるGaN層、アンドープの窒化物半導体であるn型GaN層、窒化物半導体であるn型AlGaN層、次に発光層を構成するInGaN層の単一量子井戸構造としてある。発光層上にはMgがドープされたp型クラッド層としてAlGaN層、Mgがドープされたp型コンタクト層であるGaN層を順次積層させた構成としてある。(なお、サファイア基板上には低温でGaN層を形成させバッファ層とさせてある。また、p型半導体は、成膜後400℃以上でアニールさせてある。)。エッチングによりサファイア基板上の窒化物半導体に同一面側で、pn各コンタクト層表面を露出させる。露出されたn型コンタクト層の上にn電極を帯状に形成し、切除されずに残ったp

型コンタクト層のほぼ全面に、金属薄膜から成る透光性p電極が形成され、さらに透光性p電極の上にはn電極と平行に台座電極がスパッタリング法を用いて形成されている。

[0233] 実施の形態7の発光装置のパッケージ105は、コバールからなり、凹部が形成された中央部とその中央部の周りに位置する鍔状のベース部とからなる。ベース部には、凹部を挟むようにコバール製のリード電極102が気密絶縁的に挿入固定されている。尚、パッケージ105及びリード電極102の表面にはNi/Ag層が形成されている。

以上のように構成されたパッケージ105の凹部内に、Ag-Sn合金にて上述のLEDチップ101がダイボンドされる。このように構成することにより、発光装置の構成部材を全て無機物とすることができ、LEDチップ101から放出される発光が紫外領域或いは可視光の短波長領域であったとしても飛躍的に信頼性の高い発光装置が得られる。

[0234] 次に、ダイボンドされたLEDチップ101の各電極と各リード電極102とをそれぞれAgワイヤ104にて電氣的に接続する。そして、パッケージの凹部内の水分を十分に排除した後、中央部にガラス窓部107を有するコバール製リッド106を被せてシーム溶接することにより封止する。

ガラス窓部107には、例えば、Bが添加された $\text{Ca}_{2.5}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 $(\text{Y}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 等の窒化物蛍光体とYAG系蛍光体を含む色変換層109が形成されている。この色変換層109は、あらかじめニトロセルローズ90wt%とγ-アルミナ10wt%からなるスラリーに窒化物蛍光体からなる蛍光体108を含有させ、透光性窓部107の背面(凹部に対向する面)に塗布し、220℃にて30分間加熱硬化させることにより形成される。

[0235] 以上のように構成された実施の形態7の表面実装型の発光装置において、発光素子と蛍光体の組合せは、実施の形態1と同様にすることができ、実施の形態1と同様の作用効果を有する。

[0236] 尚、実施の形態7の発光装置において、蛍光体108の配置場所は発光素子101との位置関係において種々の場所に配置することができる。例えば、発光素子101を被覆するモールド材料中に、蛍光体108を含有させることができる。また、発光素子1

01と蛍光体108とを、間隙をおいて配置しても良いし、発光素子101の上部に蛍光体108を、直接載置しても良い。

- [0237] 尚、実施の形態7において、蛍光体108は、有機材料である樹脂や無機材料であるガラスなど種々のコーティング部材(バインダー)を用いて、付着させることができる。本実施の形態で以下に説明するコーティング部材を実施の形態1に用いても良い。コーティング部材109は、蛍光体108を発光素子101や窓部107等に固着させるためのバインダーとしての役割を有することもある。コーティング部材(バインダー)として有機物を使用する場合、具体的材料として、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、シリコーンなどの耐候性に優れた透明樹脂が好適に用いられる。特に、シリコーンを用いると、信頼性に優れ、且つ蛍光体108の分散性を向上させることができ好ましい。
- [0238] また、コーティング部材(バインダー)109として、窓部107の熱膨張率と近似である無機物を使用すると、蛍光体108を良好に前記窓部107に密着させることができ好ましい。具体的方法として、沈降法やゾルゲル法、スプレー法等を用いることができる。例えば、蛍光体108に、シラノール($\text{Si}(\text{OEt})_3\text{OH}$)、及びエタノールを混合してスラリーを形成し、該スラリーをノズルから吐出させた後、 300°C にて3時間加熱してシラノールを SiO_2 とし、蛍光体を所望の場所に固着させることができる。
- [0239] また、無機物である結着剤をコーティング部材(バインダー)109として用いることもできる。結着剤とは、いわゆる低融点ガラスであり、微細な粒子であり、且つ紫外から可視領域の光に対して吸収が少なく、コーティング部材(バインダー)109中にて極めて安定であることが好ましい。
- [0240] また、粒径の大きな蛍光体をコーティング部材(バインダー)109に付着させる場合、融点が高くても粒子が超微粉体である結着剤、例えば、シリカ、アルミナ、あるいは沈殿法で得られる細かい粒度のアルカリ土類金属のピロリン酸塩、正りん酸塩などを使用することが好ましい。これらの結着剤は、単独、若しくは互いに混合して用いることができる。
- [0241] ここで、上記結着剤の塗布方法について述べる。結着剤は、結着効果を十分に高めるため、ビヒクル中に湿式粉碎して、スラリー状にして、結着剤スラリーとして用いることが好ましい。前記ビヒクルとは、有機溶媒あるいは脱イオン水に少量の粘結剤を

溶解して得られる高粘度溶液である。例えば、有機溶媒である酢酸ブチルに対して粘結剤であるニトロセルロースを1wt%含有させることにより、有機系ビヒクルが得られる。このようにして得られた結着剤スラリーに、蛍光体11、108を含有させて塗布液を作製する。塗布液中のスラリーの添加量は、塗布液中の蛍光体量に対してスラリー中の結着剤の総量が、1〜3%wt程度とすることができる。光束維持率の低下を抑制するため、結着剤の添加量が少ない方が好ましい。

前記塗布液を前記窓部107の背面に塗布する。その後、温風あるいは熱風を吹き込み乾燥させる。最後に400℃〜700℃の温度でベーキングを行い、前記ビヒクルを飛散させる。これにより所望の場所に蛍光体層が結着剤にて付着される。

[0242] 実施の形態8.

実施の形態8の発光装置は、キャップタイプの発光装置であり、その構成要素は実施の形態1と同様である(図19)。発光素子10は、例えば、365nmの紫外光領域に主発光ピークを有する発光素子を使用する。発光装置は、モールド部材15の表面に、蛍光体(図示しない)を分散させた光透過性樹脂からなるキャップ16を被せることにより構成される。

[0243] マウントリード13aの上部に、発光素子10を積載するためのカップが設けられており、カップのほぼ中央部の底面に発光素子10がダイボンドされている。発光装置では、カップの上部に発光素子10を覆うように、蛍光体11が設けられているが、特に設けなくてもよい。発光素子10の上部に蛍光体11を設けないことにより、発光素子10から発生する熱の影響を直接受けないからである。

キャップ16は、蛍光体を光透過性樹脂に均一に分散させている。この蛍光体を含む有する光透過性樹脂を、発光装置1のモールド部材15の形状に嵌合する形状に成形している。または、所定の型枠内に蛍光体を含む有する光透過性樹脂を入れた後、発光装置1を該型枠内に押し込み、成型する製造方法も可能である。キャップ16の光透過性樹脂の具体的材料としては、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、シリコーン樹脂などの温度特性、耐候性に優れた透明樹脂、シリカゾル、ガラス、無機バインダーなどが用いられる。上記の他、メラミン樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂を使用することができる。また、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン等の

熱可塑性樹脂、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、セグメント化ポリウレタン等の熱可塑性ゴム等も使用することができる。また、蛍光体と共に拡散剤、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウムなどを含有させても良い。また、光安定化剤や着色剤を含有させても良い。キャップ16に使用される蛍光体は、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO})_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $(\text{Y}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})\text{AlO}_{12}:\text{Ce}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ などにできる。マウントリード13aのカップ内に用いられる蛍光体11は、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO})_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$ などの蛍光体を用いる。しかし、キャップ16に蛍光体を用いるため、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO})_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$ などをキャップ16に含有し、マウントリード13aのカップ内は、コーティング部材12のみでもよい。

- [0244] このように構成された発光装置は、発光素子10から放出される光は、蛍光体11の $\text{Ca}_{10}(\text{PO})_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $(\text{Y}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})\text{AlO}_{12}:\text{Ce}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ などを励起する。 $(\text{Y}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})\text{AlO}_{12}:\text{Ce}$ は、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO})_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$ が発する青色光によって励起される。これにより、蛍光体11の混色光により、キャップ16の表面からは、白色系の光が外部へ放出される。

実施例

- [0245] 以下、本発明に係る蛍光体、発光装置について実施例を挙げて説明するが、この実施例に限定されるものではない。
- [0246] なお、温度特性は、25℃の発光輝度を100%とする相対輝度で示す。粒径は、F. S. S. No. (Fisher Sub Sieve Sizer's No.)という空気透過法による値である。
- また、以下の実施例において、パルス駆動とは、周期200Hz、パルス幅50 μsec 、デューティー比1%のパルスにより駆動したものであり、各測定は、パルス駆動及びDC駆動とも周囲温度は25℃において行った。
- まず、以下の実施例及び比較例で使用する蛍光体の応答特性を表24に挙げておく。

- [0247] [表24]

蛍光物質	発光素子 nm	駆動電流密度 A/cm ²	応答速度
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂ :Eu	400	DC駆動50.0	約50μsec以下
Ca ₂ B ₅ O ₉ Cl:Eu	400	DC駆動50.0	約50μsec以下
BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu	400	DC駆動50.0	約50μsec以下
SrAl ₂ O ₄ :Eu	400	DC駆動50.0	約50μsec以下
Lu ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce	400	DC駆動50.0	約50μsec以下
(Y, Gd) ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce	400	DC駆動50.0	約50μsec以下
Ca ₂ Si ₅ N ₈ :Eu	400	DC駆動50.0	約50μsec以下
Sr ₂ Si ₅ N ₈ :Eu	400	DC駆動50.0	約50μsec以下
(Sr, Ca) ₂ Si ₅ N ₈ :Eu	400	DC駆動50.0	約50μsec以下
LiEuW ₂ O ₈	400	DC駆動50.0	約50μsec以下
BaSi ₂ O ₂ N ₂ :Eu	400	DC駆動50.0	約50μsec以下
(Sr, Ca)Si ₂ O ₂ N ₂ :Eu	400	DC駆動50.0	約50μsec以下
SrGa ₂ S ₄ :Eu	400	DC駆動50.0	約50μsec以下
CaS:Eu	400	DC駆動50.0	約50μsec以下
BaMg ₂ Al ₁₆ O ₂₇ :Eu, Mn	400	DC駆動50.0	3msec以上
Gd ₂ O ₂ S:Eu	400	DC駆動50.0	約2msec
La ₂ O ₂ S:Eu	400	DC駆動50.0	約1msec
ZnS:Ag	365	DC駆動50.0	0.3msec以上
ZnS:Cu	365	DC駆動50.0	0.5msec以上
ZnS:Mn	365	DC駆動50.0	0.5msec以上

[0248] これらの蛍光体の評価は、主発光波長が400nm若しくは365nmの発光素子を用いて実装した後、駆動電流投入開始から蛍光体の安定発光までの応答速度時間を測定することによって行った。尚、駆動電流密度は、50A/cm²である。表24に示す蛍光体のうち、応答速度が1msec以上のものは、以下の比較例で示すように、駆動電流条件を変えることにより色ズレが生じ、安定して発光する発光装置を提供することができない。

[0249] <実施例1〜16、比較例1〜6>

実施例1〜16として、次の表25から表27に示す蛍光体と発光素子を用いた発光装置を作製した。

[表25]

	第 1 の蛍光体	第 2 の蛍光体	第 3 の蛍光体	発 光 素 子 n m
実施例 1	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$:Eu	$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$:Ce	$\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$:Eu	3 6 5
実施例 2	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$:Eu	$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$:Ce	$\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$:Eu	3 6 5
実施例 3	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$:Eu	$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$:Ce	$(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8$:Eu	3 6 5
実施例 4	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$:Eu	$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$:Ce	$\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$:Eu	4 0 0
実施例 5	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$:Eu	$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$:Ce	$\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$:Eu	4 0 0
実施例 6	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$:Eu	$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$:Ce	$(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8$:Eu	4 0 0
実施例 7	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$:Eu	SrAl_2O_4 :Eu	$\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$:Eu	3 6 5
実施例 8	$\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$:Eu	$\text{Y}_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}$:Ce	$(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8$:Eu	3 6 5
実施例 9	$\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$:Eu	$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$:Ce	$\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$:Eu	3 6 5
実施例 1 0	$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$	$(\text{Sr}, \text{Ca})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$:Eu	$\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$:Eu	3 6 5

[0250] [表26]

	第 1 の蛍光体	第 2 の蛍光体 (1)	第 2 の蛍光体 (2)	第 3 の蛍光体	発 光 素 子 n m
実施例 1 1	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$:Eu	$\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$:Eu	$(\text{Y}, \text{Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$:Ce	$(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8$:Eu	3 6 5 n m
実施例 1 2	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$:Eu	$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$:Eu	$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$:Ce	$(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8$:Eu	4 0 0 n m
実施例 1 3	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$:Eu	$\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$:Eu	$(\text{Sr}, \text{Ca})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$:Eu	$(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8$:Eu	3 6 5 n m
実施例 1 4	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$:Eu	$\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$:Eu	$(\text{Sr}, \text{Ca})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$:Eu	$(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8$:Eu	4 0 0 n m

尚、実施例11～14の発光装置では、第2の蛍光体として2種類の蛍光体(表3において、第2の蛍光体(1)及び(2)として示す。)を用いて構成している。

[0251] [表27]

	第 1 の蛍光体	第 2 の蛍光体	第 3 の蛍光体	発光素子
実施例 1 5	—	$\text{Y}_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}$:Ce	$\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$:Eu	4 6 0 n m
実施例 1 6	$\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$:Eu	$\text{Y}_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}$:Ce	$(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8$:Eu	4 6 0 n m

また、比較例として、表28に示す発光装置を作製した。

[0252] [表28]

	第 1 の蛍光体	第 2 の蛍光体	第 3 の蛍光体	発光素子
比較例 1	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$:Eu	$\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$:Eu, Mn	$\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$:Eu	3 6 5 n m
比較例 2	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$:Eu	$\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$:Eu, Mn	$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$:Eu	3 6 5 n m
比較例 3	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$:Eu	SrAl_2O_4 :Eu	$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$:Eu	3 6 5 n m
比較例 4	$(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$:Eu	$\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$:Eu, Mn	$\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$:Eu	4 0 0 n m
比較例 5	—	$(\text{Y}, \text{Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$:Ce	—	4 6 0 n m
比較例 6	$\text{Ca}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$:Eu	SrGa_2S_4 :Eu	CaS :Eu	4 0 0 n m

以上のように構成された実施例1～16及び比較例1～6の駆動電流密度と色度座標値及び演色性の評価結果を次の表6～7に示す。

[0253] [表29(1)]

	駆動電流密度 A/cm^2	色度座標値 x/y	演色性 R_a
実施例 1	D C 駆動 2.0	0.348 / 0.349	84.2
	D C 駆動 50.0	0.348 / 0.349	84.3
実施例 2	D C 駆動 2.0	0.33 / 0.331	85.9
	D C 駆動 50.0	0.33 / 0.33	86.1
実施例 3	D C 駆動 2.0	0.329 / 0.34	87.1
	D C 駆動 50.0	0.329 / 0.34	87.2
実施例 4	D C 駆動 2.0	0.334 / 0.325	84.8
	D C 駆動 50.0	0.334 / 0.324	84.9
	ハ°ルス駆動 2.0	0.333 / 0.325	85.1
	ハ°ルス駆動 50.0	0.336 / 0.327	84.6
実施例 5	D C 駆動 2.0	0.337 / 0.321	85.6
	D C 駆動 50.0	0.337 / 0.32	85.5
	ハ°ルス駆動 2.0	0.337 / 0.321	85.9
	ハ°ルス駆動 50.0	0.339 / 0.322	85.1
実施例 6	D C 駆動 2.0	0.338 / 0.336	88.1
	D C 駆動 50.0	0.338 / 0.336	88
	ハ°ルス駆動 2.0	0.338 / 0.337	88.5
	ハ°ルス駆動 50.0	0.34 / 0.338	87.6
実施例 7	D C 駆動 2.0	0.333 / 0.323	86.5
	D C 駆動 50.0	0.328 / 0.315	85.1
実施例 8	D C 駆動 2.0	0.348 / 0.337	90.1
	D C 駆動 50.0	0.349 / 0.337	90.1
実施例 9	D C 駆動 2.0	0.346 / 0.358	84.5
	D C 駆動 50.0	0.345 / 0.357	84.8
実施例 10	D C 駆動 2.0	0.305 / 0.318	88.1
	D C 駆動 50.0	0.306 / 0.316	87.1

[表29(2)]

実施例 1 1	D C 駆動 2 . 0	0 . 3 2 4 / 0 . 3 5 8	8 5 . 2
	D C 駆動 5 0 . 0	0 . 3 2 3 / 0 . 3 5 6	8 5 . 4
実施例 1 2	D C 駆動 2 . 0	0 . 3 4 9 / 0 . 3 5 9	9 4 . 4
	D C 駆動 5 0 . 0	0 . 3 4 9 / 0 . 3 5 6	9 4
実施例 1 3	D C 駆動 2 . 0	0 . 3 4 8 / 0 . 3 6 4	8 5 . 3
	D C 駆動 5 0 . 0	0 . 3 4 9 / 0 . 3 6 3	8 5 . 2
実施例 1 4	D C 駆動 2 . 0	0 . 3 3 0 / 0 . 3 5 8	8 2
	D C 駆動 5 0 . 0	0 . 3 3 3 / 0 . 3 5 8	8 3 . 6
実施例 1 5	D C 駆動 2 . 0	0 . 3 3 5 / 0 . 3 4 5	8 7 . 3
	D C 駆動 5 0 . 0	0 . 3 3 3 / 0 . 3 4 3	8 9
実施例 1 6	D C 駆動 2 . 0	0 . 3 3 4 / 0 . 3 4 0	9 2 . 7
	D C 駆動 5 0 . 0	0 . 3 3 1 / 0 . 3 3 7	9 3 . 2

[0254] [表30]

	駆動電流密度 A / c m 2	色度座標値 x / y	演色性 R a
比較例 1	D C 駆動 2 . 0	0 . 3 2 6 / 0 . 3 2 6	8 2 . 1
	D C 駆動 5 0 . 0	0 . 3 2 6 / 0 . 2 5	5 7 . 1
	パルス駆動 2 . 0	0 . 3 1 9 / 0 . 3 5 6	8 8 . 6
	パルス駆動 5 0 . 0	0 . 3 1 6 / 0 . 3 3 5	8 5
比較例 2	D C 駆動 2 . 0	0 . 3 4 3 / 0 . 3 3 3	4 0 . 5
	D C 駆動 5 0 . 0	0 . 2 2 6 / 0 . 2 2 7	範囲外
	パルス駆動 2 . 0	0 . 4 0 2 / 0 . 3 4 9	3 5 . 3
	パルス駆動 5 0 . 0	0 . 3 4 9 / 0 . 3 4 1	4 2 . 5
比較例 3	D C 駆動 2 . 0	0 . 3 3 3 / 0 . 3 3 9	7 7 . 4
	D C 駆動 5 0 . 0	0 . 2 4 5 / 0 . 3 0 3	範囲外
	パルス駆動 2 . 0	0 . 3 7 8 / 0 . 3 3 9	6 1 . 2
	パルス駆動 5 0 . 0	0 . 3 2 1 / 0 . 3 2 1	7 1 . 7
比較例 4	D C 駆動 2 . 0	0 . 2 8 5 / 0 . 2 8 5	4 3 . 1
	D C 駆動 5 0 . 0	0 . 2 6 2 / 0 . 1 9 8	2 8 . 1
比較例 5	D C 駆動 2 . 0	0 . 3 2 0 / 0 . 3 3 0	7 8 . 2
	D C 駆動 5 0 . 0	0 . 3 1 1 / 0 . 3 1 1	8 1 . 1
比較例 6	D C 駆動 2 . 0	0 . 3 0 6 / 0 . 3 3 3	7 8 . 5
	D C 駆動 5 0 . 0	0 . 2 9 6 / 0 . 3 3 3	8 8 . 5

[0255] この実施例1〜16と比較例とを比べると、直接遷移型の蛍光体のみを用いた実施例1〜16の発光装置は、DC駆動とパルス駆動との違いによる色度及び演色性の変化、及び駆動電流密度に対する色度及び演色性の変化が極めて小さいのに対して、間接遷移型の蛍光体を含む比較例の発光装置は、色度及び演色性に大きな変化が認められた。

尚、図20に実施例1～3の発光装置の発光スペクトルを示し、図21に実施例11～13の発光装置の発光スペクトルを示す。図20において、実施例1～3は、それぞれ61～63の符号で示している。図21において、実施例11～13はそれぞれ64～66の符号で示している。

[0256] <実施例17～28、比較例7～11>

実施例17～28として、次の表31に示す蛍光体と発光素子を用いた発光装置を作製し、それらの発光装置を表32に示す駆動条件、駆動電流密度で発光させたときの発光色に関する特性を評価した。

その結果を表32に示す。

尚、実施例17～28との比較のために、比較例7～11の発光装置(使用した蛍光体及び発光素子は表31に示している。)を作製して評価した結果を表32において実施例とともに示している。

[0257] [表31]

	第1の蛍光体	第2の蛍光体(1)	第2の蛍光体(2)	第3の蛍光体(1)	第3の蛍光体(2)	発光素子 (nm)
実施例17	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}$	$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$	$(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$	—	—	365
実施例18	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}$	$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$	$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$	$(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$	—	400
実施例19	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}$	$\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$	$(\text{Y}, \text{Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$	$(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$	—	460
実施例20	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}$	$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$	$(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$	—	—	400
実施例21	$\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}$	$\text{Y}_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$	$(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$	—	—	365
実施例22	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}$	$\text{Y}_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$	$(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$	—	—	400
実施例23	$\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}$	$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$	$(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$	—	—	400
比較例7	—	$(\text{Y}, \text{Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$	—	—	—	460
比較例8	$(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}$	$\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}, \text{Mn}$	$\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$	—	—	400
実施例24	$\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$	$\text{Y}_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$	—	$(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$	—	450
実施例25	$(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$	$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$	—	$(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$	—	450
実施例26	$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$	$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$	—	$(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$	—	450
実施例27	$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$	$\text{Y}_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$	—	$(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$	—	450
実施例28	$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$	$\text{Y}_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$	—	$(\text{Y}, \text{Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$	$(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$	450
比較例9	—	$(\text{Y}, \text{Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$	—	—	—	460
比較例10	$\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$	—	—	$\text{CaS}:\text{Eu}$	—	450
比較例11	$\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$	$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$	—	$\text{CaS}:\text{Eu}$	$\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$	450

[0258] [表32]

	駆動電流密度 (A/cm ²)	周囲温度 25℃		周囲温度 75℃		周囲温度 125℃		25℃→125℃ Δx/Δy	
		色座標 x/y	演色性 Ra	色座標 x/y	演色性 Ra	色座標 x/y	演色性 Ra		
実施例17	パルス駆動 6.0	0.312/0.323	86.0	0.313/0.325	86.7	0.317/0.326	88.2	+0.005/+0.003	
実施例18	パルス駆動 6.0	0.298/0.313	95.0	0.295/0.310	94.9	0.298/0.277	88.5	±0.00/−0.036	
実施例19	パルス駆動 6.0	0.331/0.356	81.2	0.328/0.341	80.7	0.333/0.350	80.0	+0.002/−0.006	
実施例20	パルス駆動 6.0	0.338/0.333	90.7	0.336/0.330	88.3	0.331/0.328	87.0	−0.007/−0.005	
実施例21	パルス駆動 6.0	0.346/0.336	89.5	0.359/0.345	90.0	0.336/0.334	92.7	−0.01/−0.002	
	駆動電流密度 (A/cm ²)	周囲温度 0℃		周囲温度 70℃		周囲温度 140℃		0℃→140℃ Δx/Δy	
		色座標 x/y	演色性 Ra	色座標 x/y	演色性 Ra	色座標 x/y	演色性 Ra		
実施例22	パルス駆動 10.0	0.300/0.288	80.0	0.305/0.290	83.1	0.308/0.290	85.6	+0.008/−0.002	
実施例23	パルス駆動 10.0	0.292/0.299	86.8	0.301/0.304	88.6	0.313/0.313	91.9	+0.021/+0.014	
比較例7	パルス駆動 10.0	0.280/0.295	77.3	0.275/0.288	80.4	0.286/0.293	68.2	+0.006/−0.002	
比較例8	パルス駆動 10.0	0.289/0.326	68.0	0.361/0.450	56.3	0.419/0.351	34.1	+0.130/+0.025	
	駆動電流密度 (A/cm ²)	演色性 Ra							
		色座標 x/y	演色性 Ra						
実施例24	DC駆動 20.0	0.346/0.366	93.8						
実施例25	DC駆動 20.0	0.340/0.330	95.2						
実施例26	DC駆動 20.0	0.359/0.349	97.0						
実施例27	DC駆動 20.0	0.346/0.363	90.7						
実施例28	DC駆動 20.0	0.342/0.297	90.5						
比較例9	DC駆動 20.0	0.346/0.354	78.9						
比較例10	DC駆動 20.0	0.340/0.348	65.8						
比較例11	DC駆動 20.0	0.330/0.330	78.8						

[0259] 表32から明らかなように、実施例17〜28の発光装置は、比較例7〜11の発光装置に比べて演色性が優れている。また、周囲温度が高くなっても高い演色性を維持

するとともに、温度変化に対する色ズレおよび駆動電流密度の変更による色ズレも小さく、高い演色性と、優れた温度特性および駆動電流密度の変更による色ズレ抑制との両立を図ることができる。

[0260] 以下、本発明の発光装置の実施例29乃至35について詳述する。図1は、実施例29乃至35及び比較例の砲弾型の発光装置を示す図である。

<実施例29>

実施例29は、本発明に係る発光装置である。図22は、実施例29の発光装置が持つ発光スペクトルを示す図である。

実施例29の発光装置は、主発光ピークが365nm近傍の光を放出する半導体発光素子10を使用する。蛍光体11は、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO})_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $(\text{Y}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ を使用する。これらの蛍光体のうち $(\text{Y}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ を除く、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO})_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ は、半導体発光素子10から放出される紫外光により直接励起される蛍光体である。それに対し $(\text{Y}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ は、365nm近傍の紫外光では、最大励起波長の5%未満程度しか発光効率が得られず、入射光の大部分が反射する。

[0261] 半導体発光素子10から放出された紫外光は、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO})_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ の蛍光体11に照射され励起される。 $\text{Ca}_{10}(\text{PO})_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$ は青色に発光し、 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ は緑色に発光し、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ は赤色に発光する。また、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO})_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$ から放出される青色光により、 $(\text{Y}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ が黄緑色に発光する。ただし、 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ および $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ は、半導体発光素子10の放出する紫外光のみならず、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO})_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$ から放出される青色光の一部によっても励起される。これにより、4種類の蛍光体11から放出される可視光が混合され、白色光が放出される。ここで半導体発光素子10から放出される紫外光は、視認し難いため、発光色に影響を及ぼさない。また、駆動に伴う電流密度の増減により半導体発光素子10の励起光の色調バラツキが生じる場合でも、可視光でないため、発光装置から放出される色味に影響を及ぼさない。また、実施例29の発光装置は、高い演色性を示す。特に、赤色の成分を示す特殊演色評価数(R9)が高く、演色性に富む発光色を有する発光装置を提供することができる。

[0262] 表33は、実施例29の発光装置の発光特性を示す。

[表33]

色調		色温度	平均演色 評価数											
x	y	Tcp (K)	Ra											
0.324	0.360	5850	85.4											
演色性														
R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10	R11	R12	R13	R14	R15
93.6	92.4	78.5	79.7	93.1	90.8	80.4	74.6	50.4	80.2	84.5	84.2	95.3	87.1	84.2

なお、この4種類の蛍光体11の配合比を変えることにより、所望の色調を有する発光装置を提供することができる。

[0263] <実施例30>

実施例30は、本発明に係る発光装置である。図23は、実施例30の発光装置が持つ発光スペクトルを示す図である。

実施例30の発光装置は、主発光ピークが400nm近傍の光を放出する半導体発光素子10を使用する。蛍光体11は、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO})_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ 、 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ を使用する。これらの蛍光体のうち $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ を除く、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO})_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ は、半導体発光素子10から放出される紫外光により直接励起される蛍光体である。

半導体発光素子10から放出された紫外光は、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO})_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ の蛍光体11に照射され励起される。 $\text{Ca}_{10}(\text{PO})_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$ は青色に発光し、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ は青緑色に発光し、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ は赤色に発光する。また、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO})_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$ から放出される青色光により、 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ が黄緑色に発光する。ただし、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ は、半導体発光素子10の放出する紫外光のみならず、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO})_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$ から放出される青色光の一部によっても励起される。これにより、4種類の蛍光体11から放出される可視光が混合され、白色光が放出される。また、実施例30の発光装置は、高い演色性を示す。特に、赤色の成分を示す特殊演色評価数(R9)が高く、演色性に富む発光色を有する発光装置を提供することができる。

[0264] 表34は、実施例30の発光装置の発光特性を示す。

[表34]

色調		色温度	平均演色 評価数											
x	y	Tcp (K)	Ra											
0.351	0.357	4785	94.0											
演色性														
R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10	R11	R12	R13	R14	R15
98.7	96.0	94.2	91.8	96.3	94.6	90.7	89.9	84.1	93.1	94.0	85.2	97.4	97.5	95.6

なお、この4種類の蛍光体11の配合比を変えることにより、所望の色調を有する発光装置を提供することができる。

[0265] <実施例31>

実施例31は、本発明に係る発光装置である。図24は、実施例31の発光装置が持つ発光スペクトルを示す図である。

実施例31の発光装置は、主発光ピークが400nm近傍の光を放出する半導体発光素子10を使用する。蛍光体11は、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO})_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $(\text{Y}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})\text{AlO}_5:\text{Ce}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ を使用する。これらの蛍光体のうち $(\text{Y}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})\text{AlO}_5:\text{Ce}$ を除く、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO})_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ は、半導体発光素子10から放出される紫外光から可視光の短波長領域までの光により直接励起される蛍光体である。それに対し $(\text{Y}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})\text{AlO}_5:\text{Ce}$ は、400nm近傍の光では、ほとんど発光せず、入射光の大部分が反射する。

[0266] 半導体発光素子10から放出された紫外光から可視光の短波長領域までの光は、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO})_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ の蛍光体11に照射され励起される。 $\text{Ca}_{10}(\text{PO})_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$ は青色に発光し、 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ は緑色に発光し、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ は赤色に発光する。また、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO})_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$ から放出される青色光により、 $(\text{Y}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})\text{AlO}_5:\text{Ce}$ が黄緑色に発光する。ただし、 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 及び $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ は、半導体発光素子10の放出する紫外光から可視光の短波長領域までの光のみならず、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO})_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$ から放出される青色光の一部によっても励起される。これにより、4種類の蛍光体11から放出される可視光が混合され、白色光が放出される。ここで半導体発光素子10から放出される紫外光から短波長領域までの光は、視認し難いため、発光色にほとんど影響を及ぼさない。また、駆動に伴う電流密度の増減により半導体発光素子10の励起光の色調バラツキが生じる場合でも、視認し難いため、発光装置から放出される色味に影響を及ぼさない。また、実施例31の発光装置は、高い演色性を示す。特に、赤色の成分を示す特

殊演色評価数(R9)が高く、演色性に富む発光色を有する発光装置を提供することができる。

[0267] 表35は、実施例31の発光装置の発光特性を示す。

[表35]

色調		色温度	平均演色 評価数	演色性										
x	y	Tcp (K)	Ra											
0.342	0.365	5172	84.0											
R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10	R11	R12	R13	R14	R15
90.2	84.3	74.3	86.3	87.9	76.3	83.9	89.0	92.1	57.4	85.0	65.4	87.0	84.7	93.7

なお、この4種類の蛍光体11の配合比を変えることにより、所望の色調を有する発光装置を提供することができる。

[0268] <実施例32>

実施例32は、本発明に係る発光装置である。図25は、実施例32の発光装置が持つ発光スペクトルを示す図である。

実施例32の発光装置は、主発光ピークが400nm近傍の光を放出する半導体発光素子10を使用する。蛍光体11は、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2\text{:Eu}$ 、 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}$ を使用する。これらの蛍光体すべては、半導体発光素子10から放出される紫外光により直接励起される蛍光体である。

[0269] 半導体発光素子10から放出された紫外光から可視光の短波長領域までの光は、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2\text{:Eu}$ 、 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}$ の蛍光体11に照射され励起される。 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2\text{:Eu}$ は青色に発光し、 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}$ は緑色に発光し、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}$ は黄赤色に発光し、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}$ は赤色に発光する。ただし、 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}$ は、半導体発光素子10の放出する紫外光から可視光の短波長領域までの光のみならず、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2\text{:Eu}$ から放出される青色光の一部によっても励起される。これにより、4種類の蛍光体11から放出される可視光が混合され、白色光が放出される。4種類全ての蛍光体11が半導体発光素子10からの光により励起されるため、高い発光効率を有する。また、実施例32の発光装置は、高い演色性を示す。特に、赤色の成分を示す特殊演色評価数(R9)が高く、演色性に富む発光色を有する発光装置を提供することができる。

[0270] 表36は、実施例32の発光装置の発光特性を示す。

[表36]

色調		色温度	平均演色 評価数											
x	y	Tcp (K)	Ra											
0.346	0.368	5009	84.3											
演色性														
R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10	R11	R12	R13	R14	R15
97.9	87.8	74.8	81.9	94.1	82.0	78.7	77.3	65.8	69.2	85.9	75.1	94.2	85.5	91.1

なお、この4種類の蛍光体11の配合比を変えることにより、所望の色調を有する発光装置を提供することができる。

[0271] <実施例33>

実施例33は、本発明に係る発光装置である。図26は、実施例33の発光装置が持つ発光スペクトルを示す図である。

実施例33の発光装置は、主発光ピークが460nm近傍の光を放出する半導体発光素子10を使用する。蛍光体11は、 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $(\text{Y}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ を使用する。これらの蛍光体すべては、半導体発光素子10から放出される青色光により直接励起される蛍光体である。

[0272] 半導体発光素子10から放出された青色光は、 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $(\text{Y}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ の蛍光体11に照射され励起される。 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ は緑色に発光し、 $(\text{Y}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ が黄緑色に発光し、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ は赤色に発光する。これにより、半導体発光素子10からの光及び3種類の蛍光体11から放出される可視光が混合され、白色光が放出される。3種類全ての蛍光体11が半導体発光素子10からの光により励起されるため、高い発光効率を有する。また、実施例33の発光装置は、高い演色性を示す。特に、赤色の成分を示す特殊演色評価数(R9)が高く、演色性に富む発光色を有する発光装置を提供することができる。

[0273] 表37は、実施例33の発光装置の発光特性を示す。

[表37]

色調		色温度	平均演色 評価数											
x	y	Tcp (K)	Ra											
0.334	0.340	5400	92.7											
演色性														
R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10	R11	R12	R13	R14	R15
96.6	94.8	90.5	93.8	95.7	91.6	89.8	89.0	83.0	88.7	96.4	81.0	96.8	94.4	93.4

なお、この3種類の蛍光体11の配合比を変えることにより、所望の色調を有する発

光装置を提供することができる。

[0274] <実施例34>

実施例34は、本発明に係る発光装置である。

実施例34の発光装置は、主発光ピークが400nm近傍の光を放出する半導体発光素子10を使用する。蛍光体11は、 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ を使用する。これらの蛍光体は、半導体発光素子10から放出される紫外光から可視光の短波長領域の光により直接励起される蛍光体である。

[0275] 半導体発光素子10から放出された紫外光から可視光の短波長領域までの光は、 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ の蛍光体11に照射され励起される。 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ は黄色に発光し、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ は赤色に発光する。2種類の蛍光体11から放出された可視光が混合され、所望の光が放出される。ここで半導体発光素子10から放出される紫外から可視光の短波長領域までの光は、視認し難いため、発光色にほとんど影響を及ぼさない。また、駆動に伴う電流密度の増減により半導体発光素子10の励起光の色調バラツキが生じる場合でも、視認し難いため、発光装置から放出される色味に影響を及ぼさない。また、実施例34の発光装置は、色度 $(x, y) = (0.582, 0.426)$ を示す。これは、交通信号機の黄色を示す。従来、黄色信号用途LEDには、 AlInGaP が使用されている。しかし、 AlInGaP のLEDは、周囲温度による色度ズレが激しい。これに対して、実施例34の発光装置は周囲温度による色度ズレが発生しない。

[0276] <実施例35>

実施例35は、本発明に係る発光装置である。

実施例35の発光装置は、主発光ピークが365nm近傍の光を放出する半導体発光素子10を使用する。蛍光体11は、 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ を使用する。これらの蛍光体は、半導体発光素子10から放出される紫外光により直接励起される蛍光体である。

半導体発光素子10から放出された紫外光から可視光の短波長領域までの光は、 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ の蛍光体11に照射され励起される。 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ は緑色に発光し、 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ は黄赤色に発光する。2種類の蛍光体11から放出

された可視光が混合され、所望の光が放出される。実施例35の発光装置は、色度(x, y) = (0.405, 0.404)を示す。実施例35の発光装置は、装飾用ディスプレイなどに使用することができる。

[0277] <比較例12>

比較例12に係る発光装置である。図27は、比較例12の発光装置が持つ発光スペクトルを示す図である。

比較例12の発光装置は、主発光ピークが365nm近傍の光を放出する半導体発光素子10を使用する。蛍光体11は、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO})_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$ 、 $(\text{Y}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})_3\text{AlO}_{12}:\text{Ce}$ を使用する。 $\text{Ca}_{10}(\text{PO})_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$ は、半導体発光素子10から放出される紫外光により直接励起される蛍光体である。それに対し $(\text{Y}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})_3\text{AlO}_{12}:\text{Ce}$ は、365nm近傍の紫外光では、10%未満程度しか励起されず、入射光の大部分が反射する。

[0278] 半導体発光素子10から放出された紫外光は、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO})_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$ の蛍光体11に照射され励起される。 $\text{Ca}_{10}(\text{PO})_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$ は青色光に発光し、その青色光により、 $(\text{Y}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})_3\text{AlO}_{12}:\text{Ce}$ が黄緑色に発光する。365nmの紫外線により蛍光体11を励起させたとき、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO})_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$ の色度は(x, y) = (0.138, 0.059)、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO})_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$ からの発光により励起された、 $(\text{Y}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})_3\text{AlO}_{12}:\text{Ce}$ の色度は(x, y) = (0.456, 0.527)である。これにより、2種類の蛍光体11から放出される可視光が混合され、白色光が放出される。この比較例12の発光装置では、色度座標における青色と黄色を結ぶ直線上しか発光色を再現することができず、多色の発光装置を提供することができない。また、比較例12の発光装置は、赤色の成分を示す特殊演色評価数(R9)が極めて低く、演色性に富む発光色を有する発光装置を提供することができない。

[0279] 表38は、比較例12の発光装置の発光特性を示す。

[表38]

色調		色温度	平均演色 評価数											
x	y	Tcp (K)	Ra											
0.352	0.357	4759	79.5											
演色性														
R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10	R11	R12	R13	R14	R15
77.5	87.7	90.7	72.8	75.4	78.9	86.3	66.9	10.6	64.4	65.6	48.3	80.4	94.6	91.1

産業上の利用可能性

[0280] 本発明の発光装置は、蛍光ランプ等の一般照明、信号機用、車載照明、液晶用バックライト、ディスプレイ等の発光装置、特に、半導体発光素子を用いる白色系及び多色系の発光装置に利用することができる。

請求の範囲

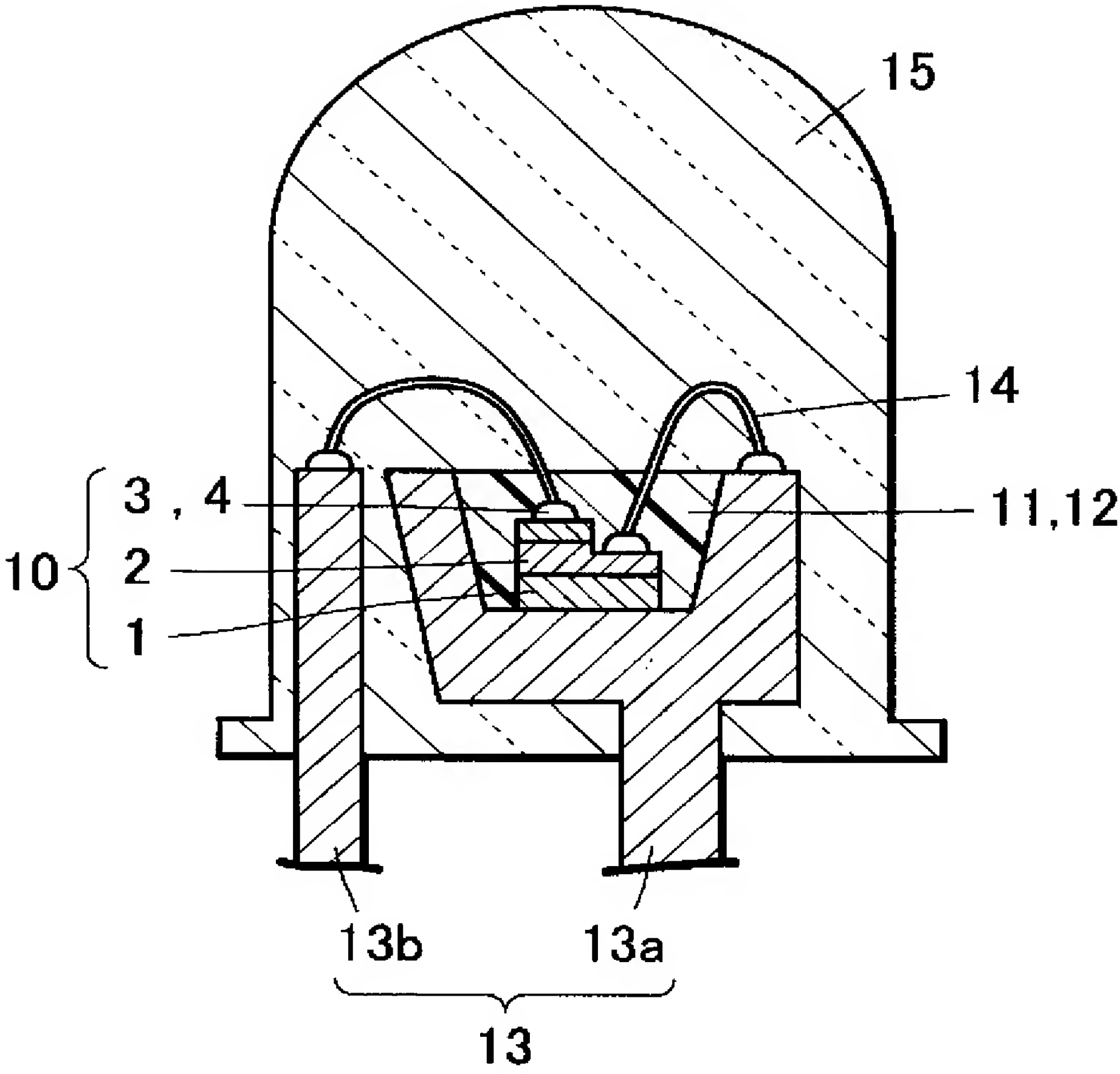
- [1] 250nmから500nmまでに主発光ピークを持つ励起光源からの光により、実質的に直接励起される蛍光体を少なくとも2種以上用いて発光させ、該2種以上の蛍光体の光が混合して各種の発光色を実現する発光装置であって、
前記蛍光体は、それぞれ直接遷移型の発光中心を持つ2種以上の蛍光体からなる、発光装置。
- [2] 近紫外領域から青色領域に主発光ピークを持つ光を放出する発光素子と蛍光体とを含む発光装置であって、
前記蛍光体は、それぞれ直接遷移型の発光中心を持つ2種以上の蛍光体からなることを特徴とする発光装置。
- [3] 前記発光素子は近紫外領域から可視光の短波長領域に主発光ピークを持つ光を放出し、
前記蛍光体はそれぞれ可視光領域に発光ピーク波長を持つ光を放出する3種以上の蛍光体からなる請求項2記載の発光装置。
- [4] 前記蛍光体は、少なくともEuで付活されたアルカリ土類金属ハロゲンアパタイト蛍光体、少なくともEuで付活されたアルカリ土類金属ホウ酸ハロゲン塩蛍光体、少なくともEuで付活されたアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体、少なくともCeで付活されたガーネット構造を有する希土類アルミン酸塩蛍光体、少なくともEuもしくはCeで付活されたアルカリ土類酸窒化珪素蛍光体、少なくともEuで付活されたアルカリ土類珪酸塩蛍光体、少なくともEuで付活されたアルカリ土類窒化珪素蛍光体からなる群から選択される2種以上又は3種以上である請求項1〜3のいずれか1項に記載の発光装置。
- [5] 前記蛍光体は、青紫色領域から青色領域に1以上の発光ピーク波長を持つ光を放出する第1の蛍光体と、
青緑色領域から黄緑色領域に1以上の発光ピーク波長を持つ光を放出する第2の蛍光体と、
黄色領域から赤色領域に1以上の発光ピーク波長を持つ光を放出する第3の蛍光体と、

を有してなる請求項3記載の発光装置。

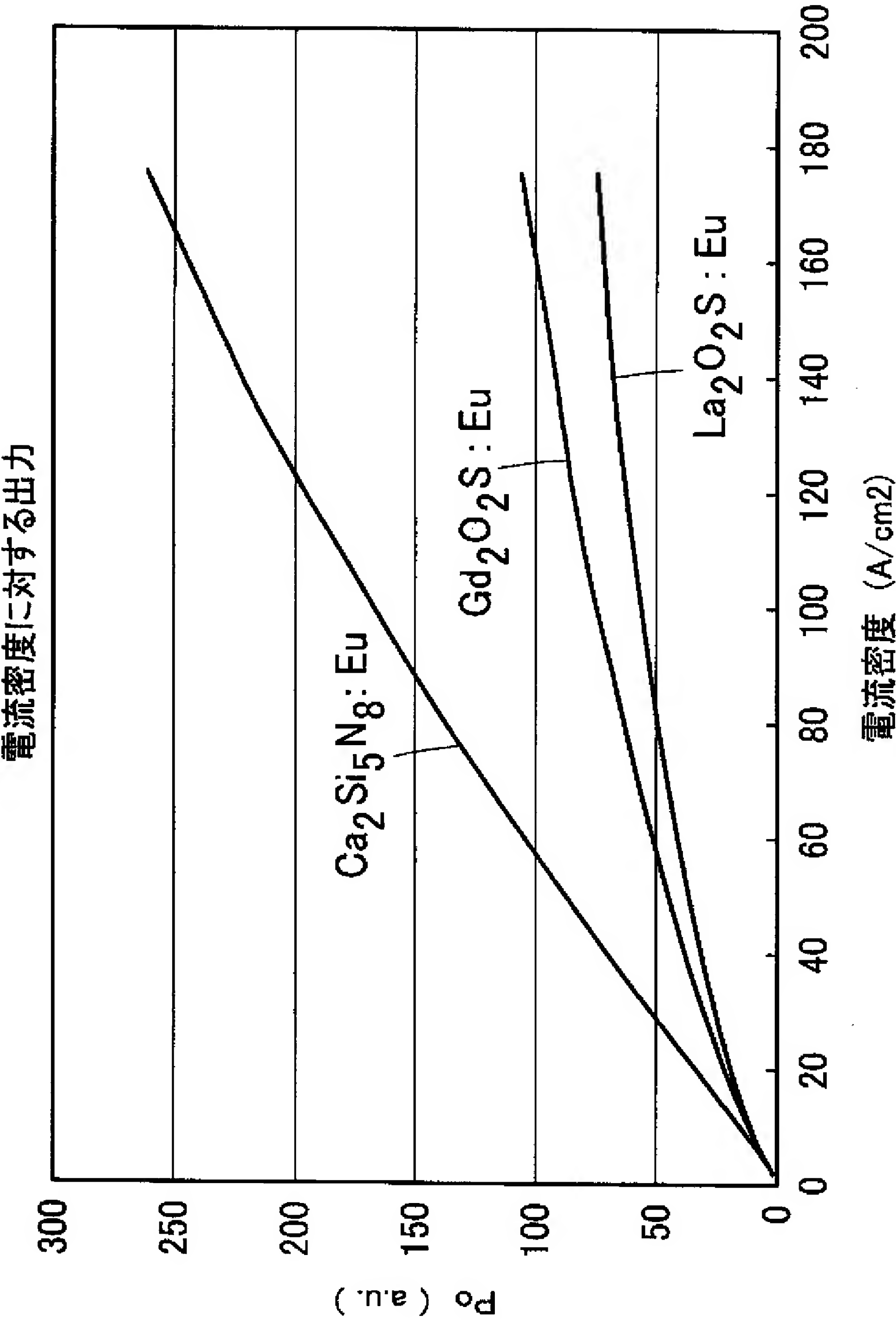
- [6] 前記第1の蛍光体は、それぞれ少なくともEuで付活されたアルカリ土類金属ハロゲンアパタイト蛍光体、アルカリ土類金属ホウ酸ハロゲン塩蛍光体、アルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体からなる群から選択される1種以上である請求項5記載の発光装置。
- [7] 前記第2の蛍光体は、
(a) 少なくともCeで付活されたガーネット構造を有する希土類アルミン酸塩蛍光体と、
(b) 少なくともEuで付活されたアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体、少なくともEuもしくはCeで付活されたアルカリ土類酸窒化珪素蛍光体、アルカリ土類珪酸塩蛍光体からなる群から選択される1種以上と、を含む請求項5又は6記載の発光装置。
- [8] 前記第3の蛍光体は、少なくともEuで付活されたアルカリ土類窒化珪素蛍光体からなる群から選択される1種以上である請求項5〜7のいずれか1つに記載の発光装置。
- [9] 前記発光素子は青色領域に主発光ピーク波長を持っており、前記蛍光体はYAG系蛍光体を含む請求項1又は2記載の発光装置。
- [10] 紫外〜可視域に主発光ピークを持つ励起光源からの光により、実質的に直接励起される蛍光体を少なくとも2種以上用いて発光させ、該2種以上の蛍光体の光が混合して各種の発光色を実現する発光装置であって、
該2種以上の蛍光体は、酸窒化物系蛍光体若しくは窒化物系蛍光体を1種以上含むことを特徴とする発光装置。
- [11] 前記励起光源が、250nmから420nmまでに主発光ピークを持つことを特徴とする請求項10に記載の発光装置。
- [12] 前記励起光源が、420nmから500nmまでに主発光ピークを持ち、前記2種以上の蛍光体は、酸窒化物系蛍光体を1種以上含むことを特徴とする請求項10に記載の発光装置。
- [13] 前記2種以上の蛍光体は、励起光源からの光による発光効率が、全波長域での最大発光効率の60%以上であることを特徴とする請求項10〜12のいずれかに記載の発光装置。

- [14] 前記2種以上の蛍光体は、光を励起源とするとき、250nmから550nmで最大の発光効率を示すことを特徴とする請求項10に記載の発光装置。
- [15] 前記酸窒化物系蛍光体は、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第II族元素と、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第IV族元素と、賦活剤Rである希土類元素と、を含む酸窒化物系蛍光体であることを特徴とする請求項10～12のいずれかに記載の発光装置。
- [16] 前記窒化物系蛍光体は、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第II族元素と、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第IV族元素と、賦活剤Rである希土類元素と、を含む窒化物系蛍光体であることを特徴とする請求項10～12のいずれかに記載の発光装置。
- [17] さらに、前記2種以上の蛍光体からの光の一部により励起される第2の蛍光体を有し、前記2種以上の蛍光体の光と、該第2の蛍光体の光とが混合して各種の発光色を実現する請求項10～12のいずれかに記載の発光装置。
- [18] 前記第2の蛍光体は、賦活剤Rとして希土類元素を含むアルミン酸塩蛍光体であることを特徴とする請求項10～12のいずれかに記載の発光装置。
- [19] 前記励起光源は、発光素子であることを特徴とする請求項10～12のいずれかに記載の発光装置。
- [20] 前記発光装置は、可視光領域に2以上の発光ピークを有しており、その2以上の発光ピークの少なくとも2つの発光ピーク波長が補色の関係にある請求項1～19のうちのいずれかに記載の発光装置。
- [21] 前記発光素子に投入される電流密度の変動に対して、発光色が実質的に一定である請求項1～20のうちのいずれかに記載の発光装置。
- [22] 前記発光装置は、白色系に発光することを特徴とする請求項1～21のいずれかに記載の発光装置。
- [23] 前記発光装置は、平均演色評価数が80以上であることを特徴とする請求項1～22のいずれかに記載の発光装置。

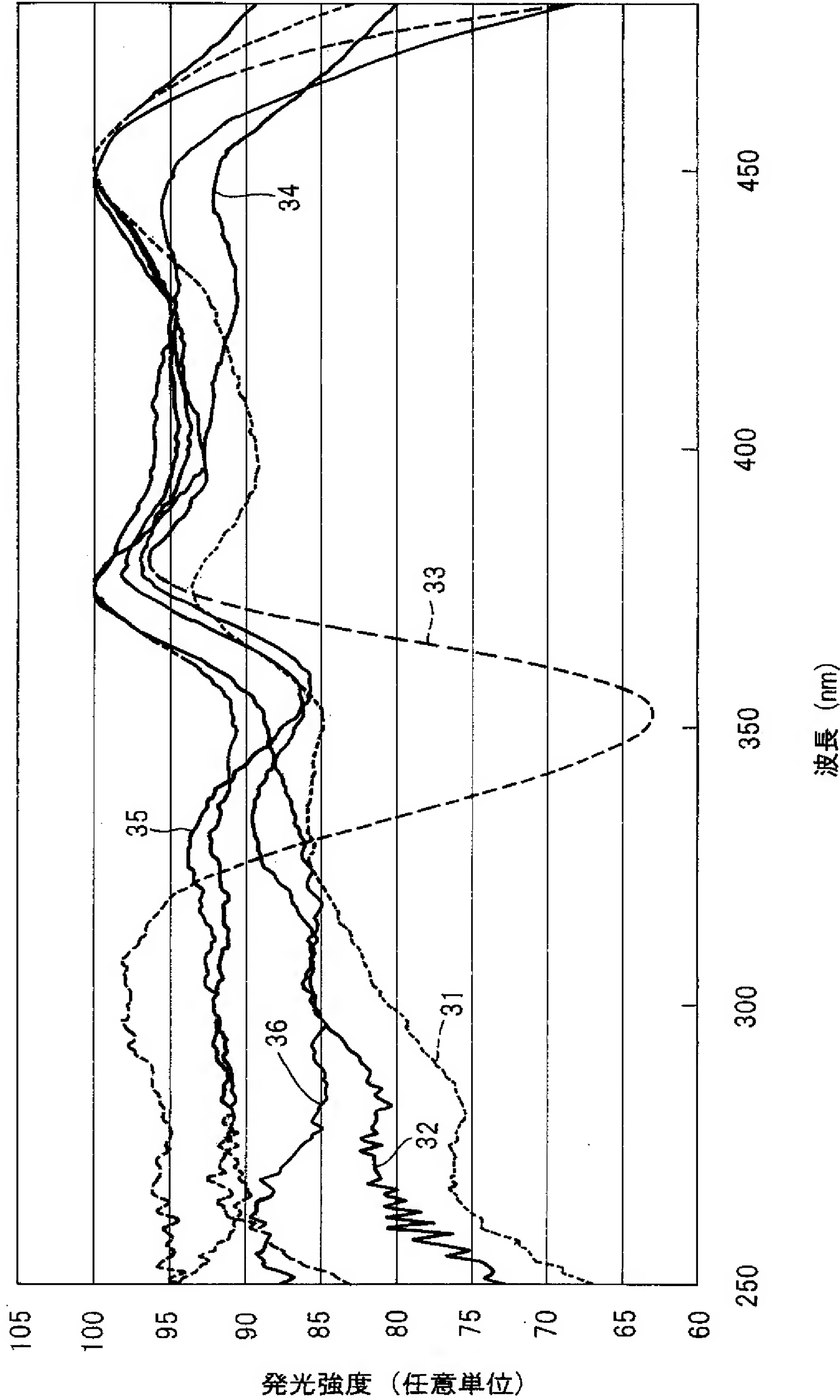
[[図1]]



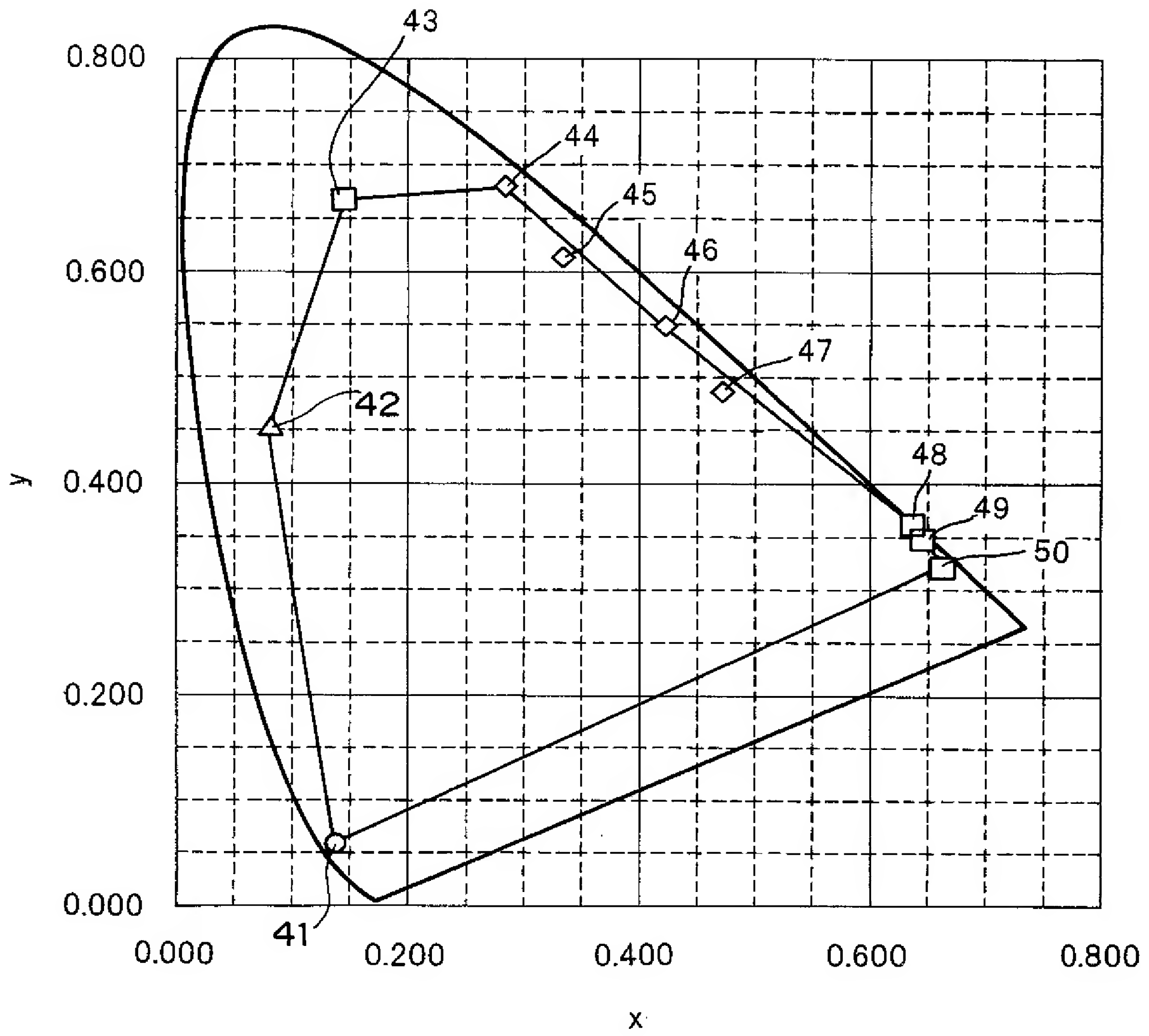
[図2]



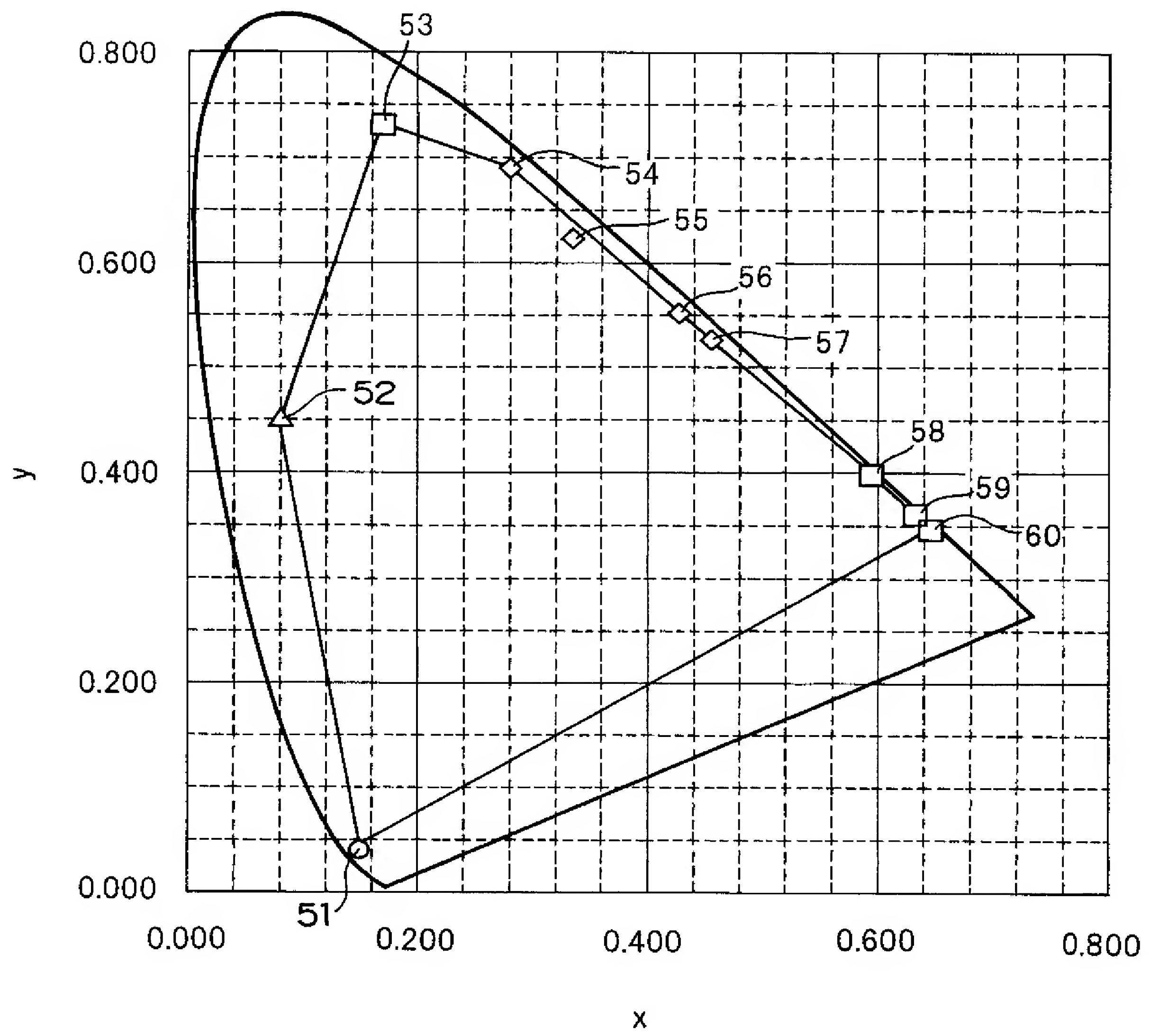
[図3]



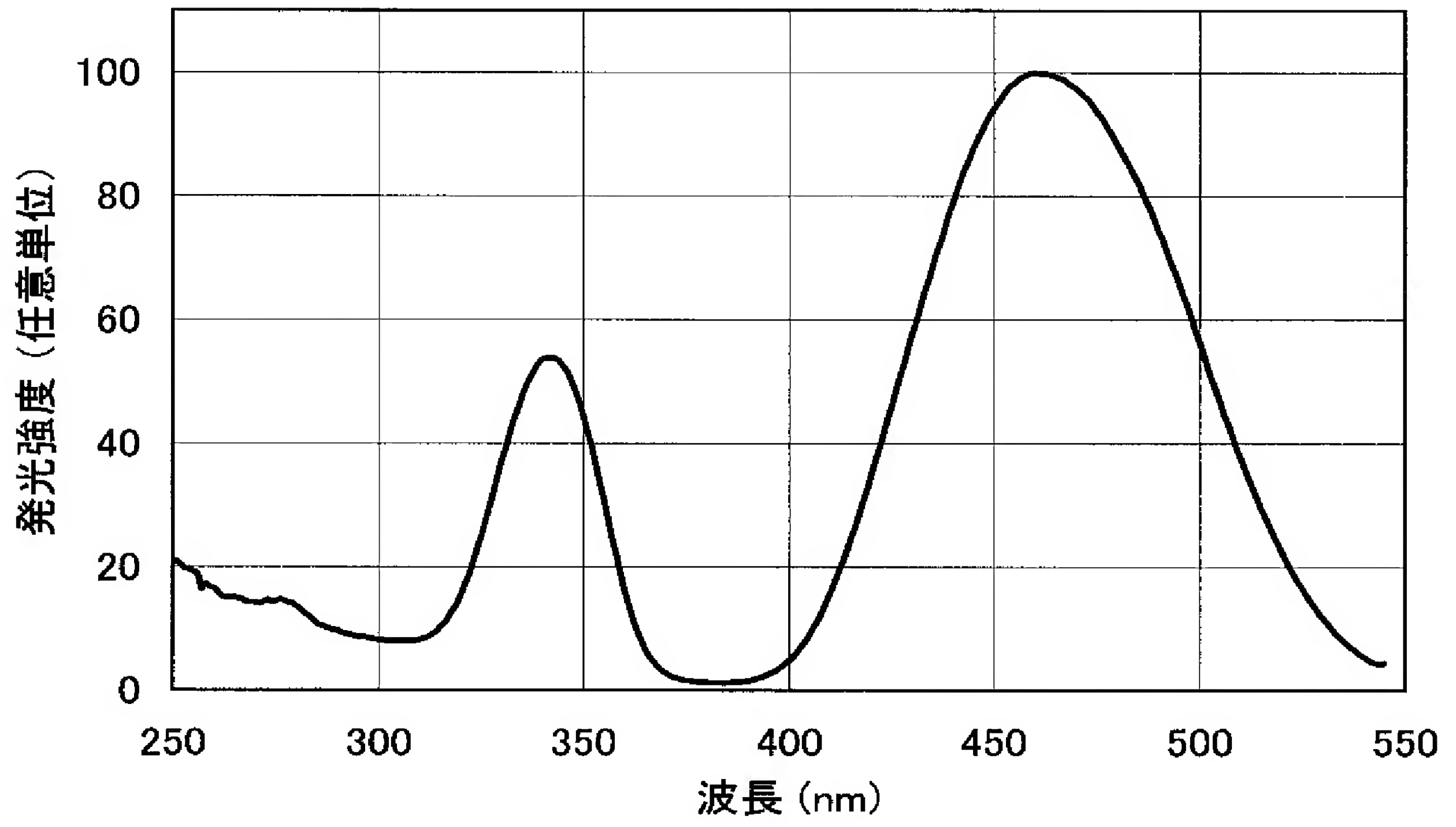
[図4]



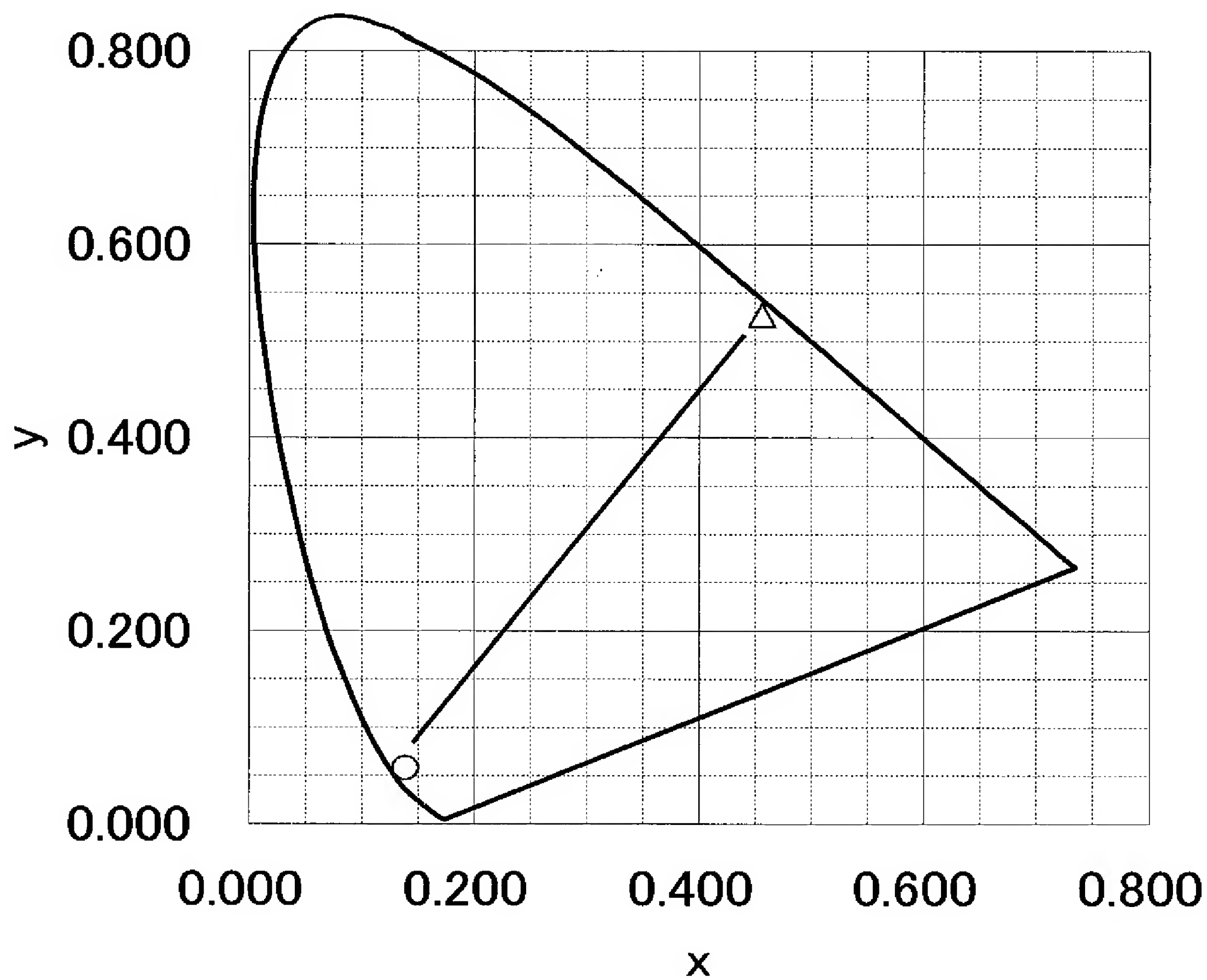
[図5]



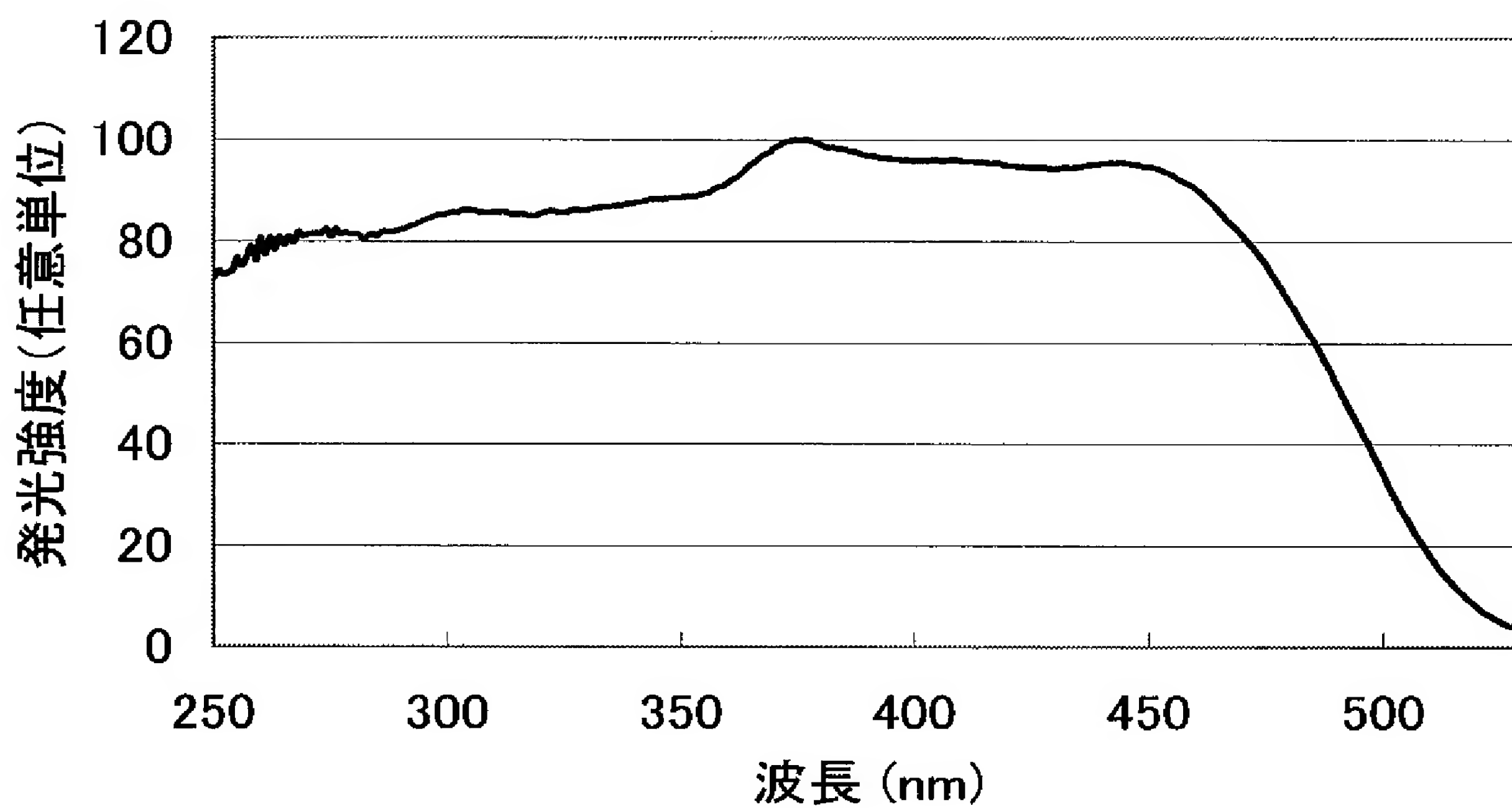
[図6]



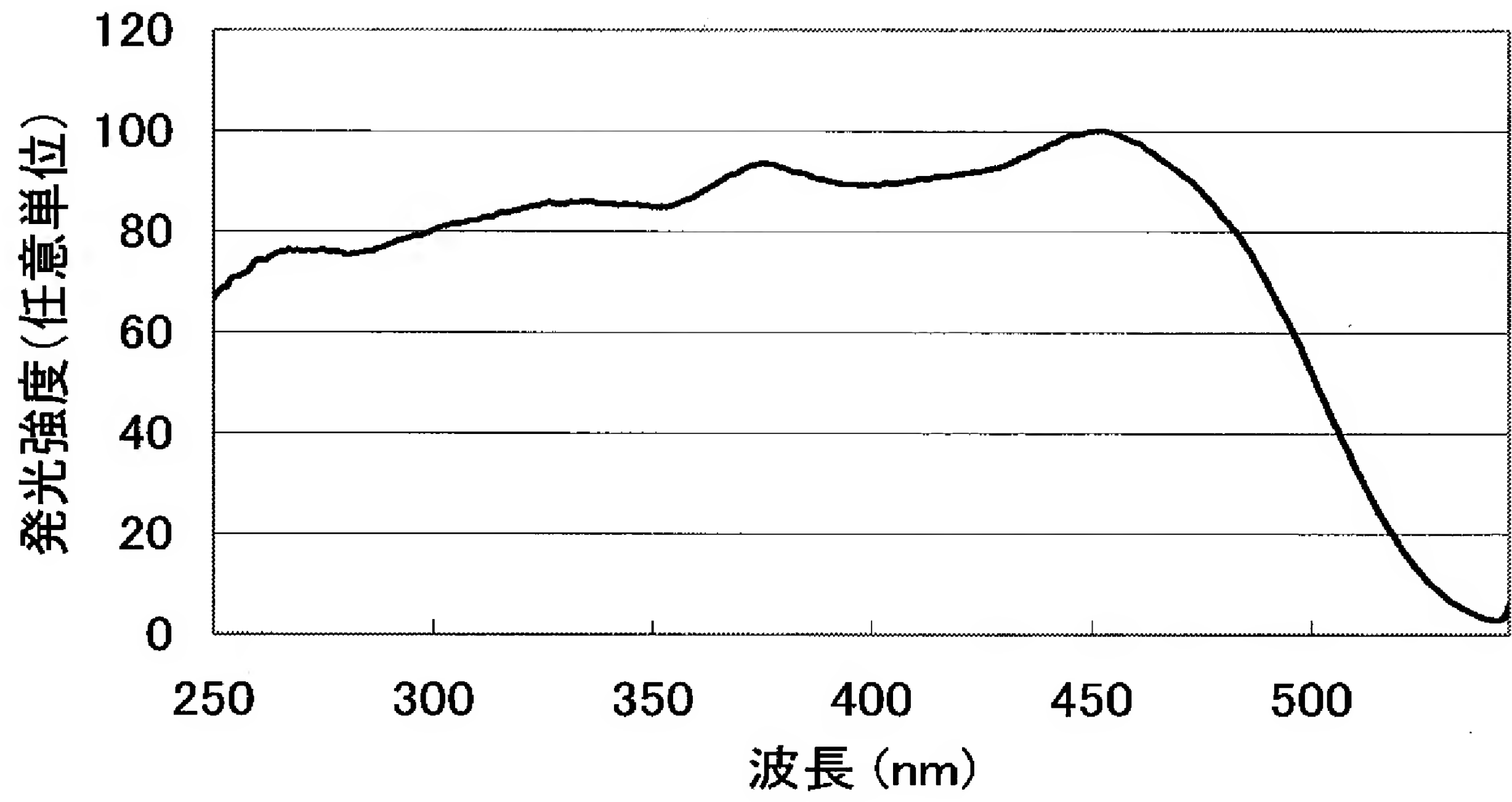
[図7]



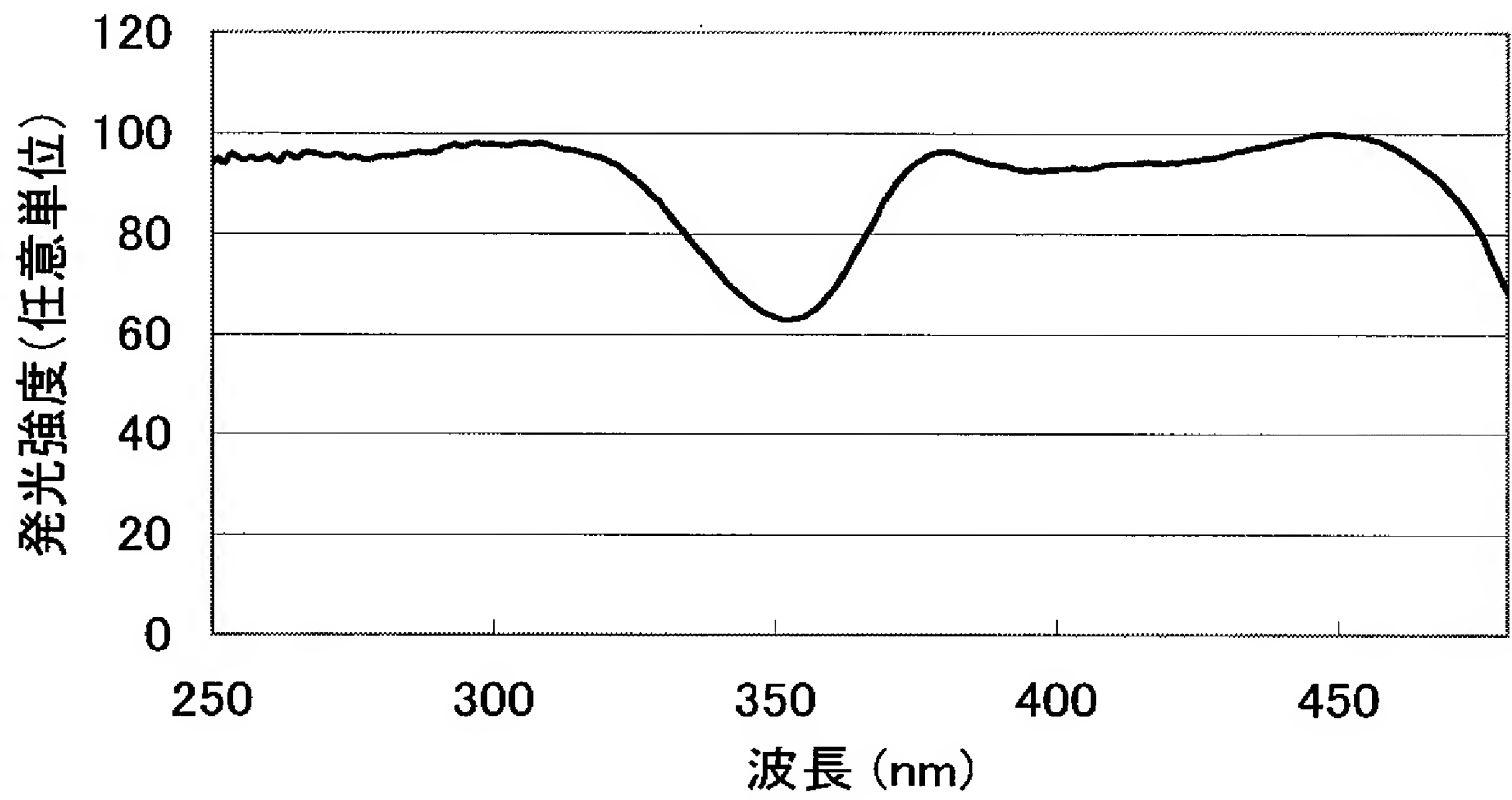
[図8]



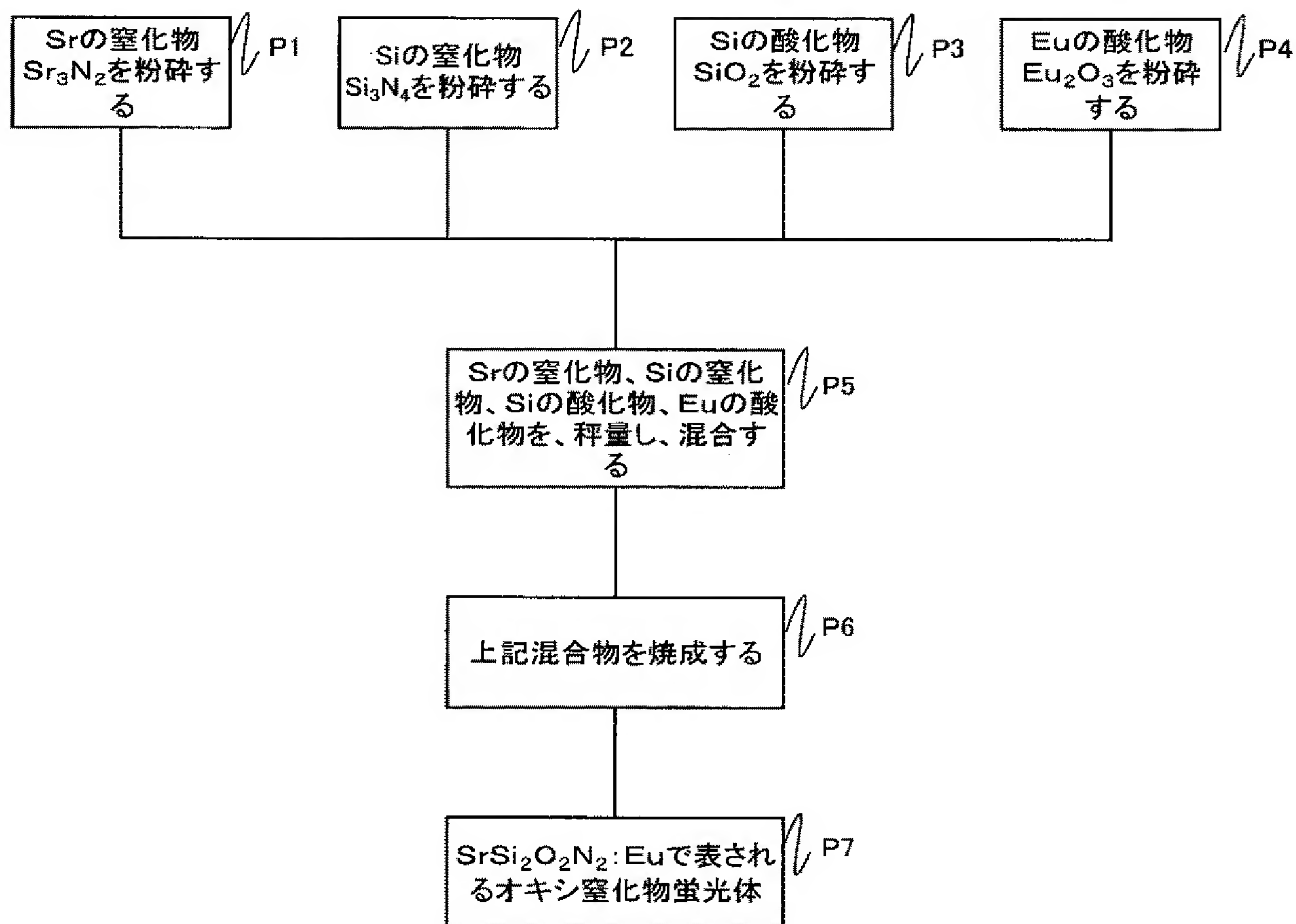
[図9]



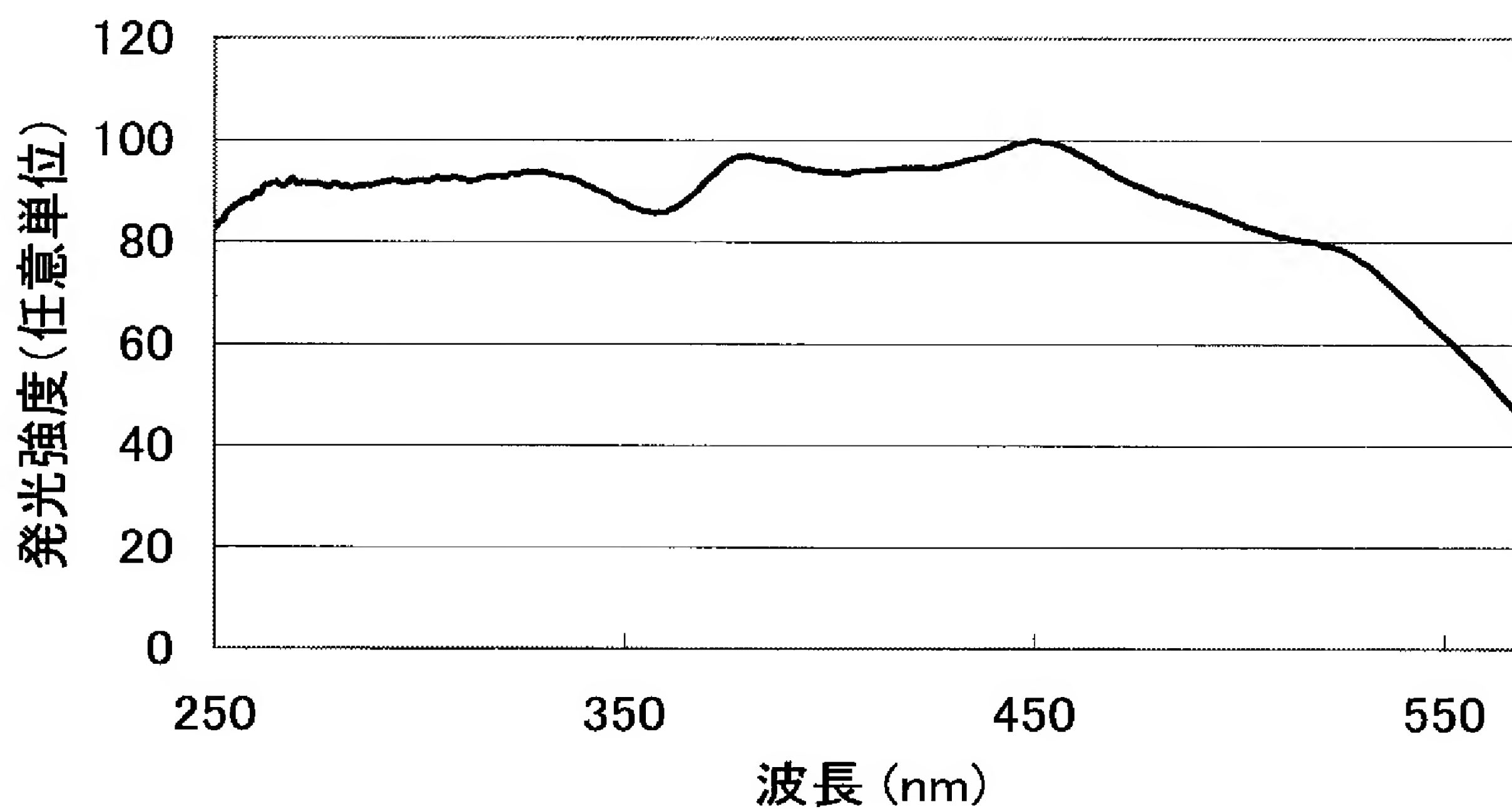
[図10]



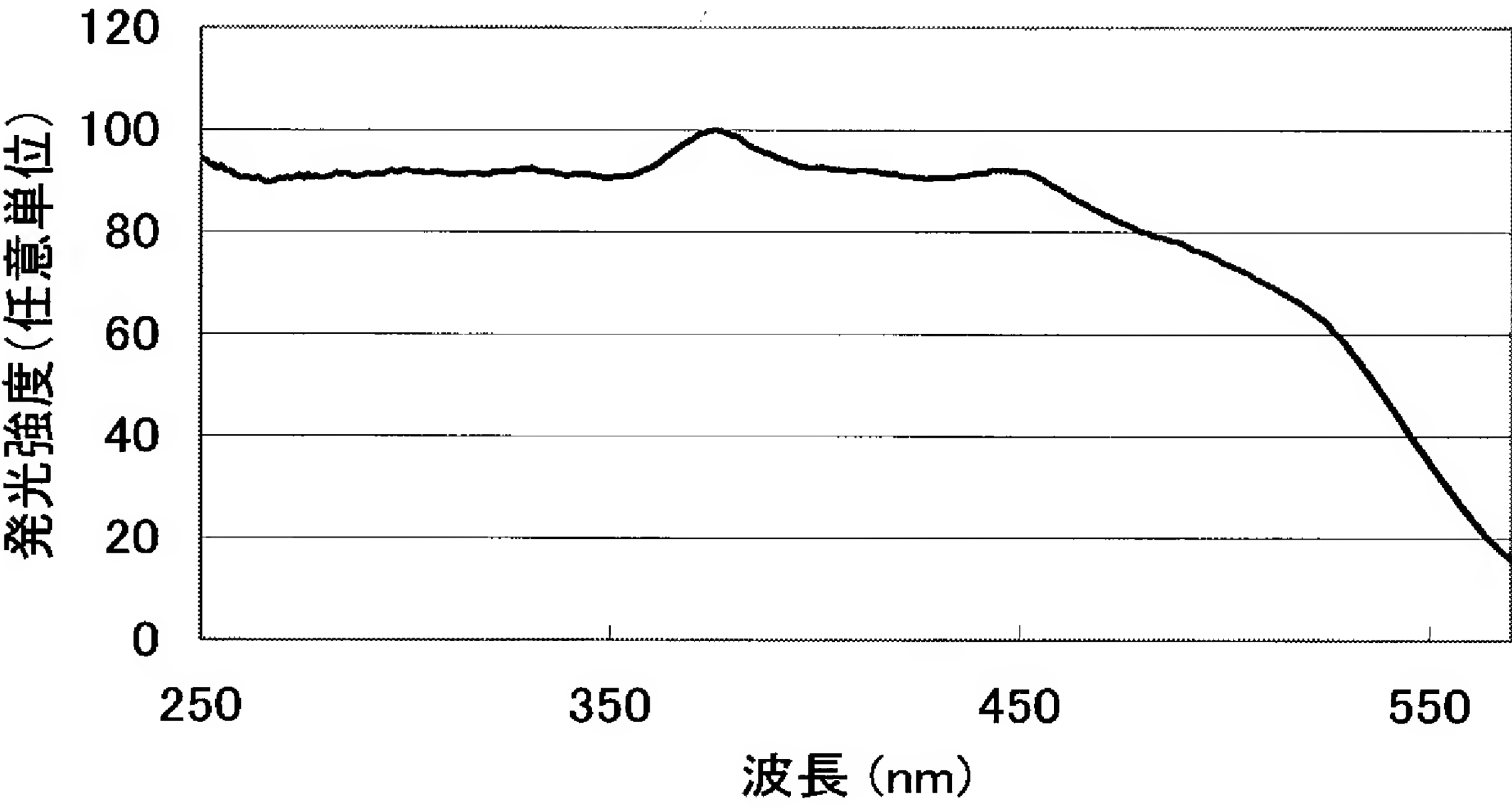
[図11]



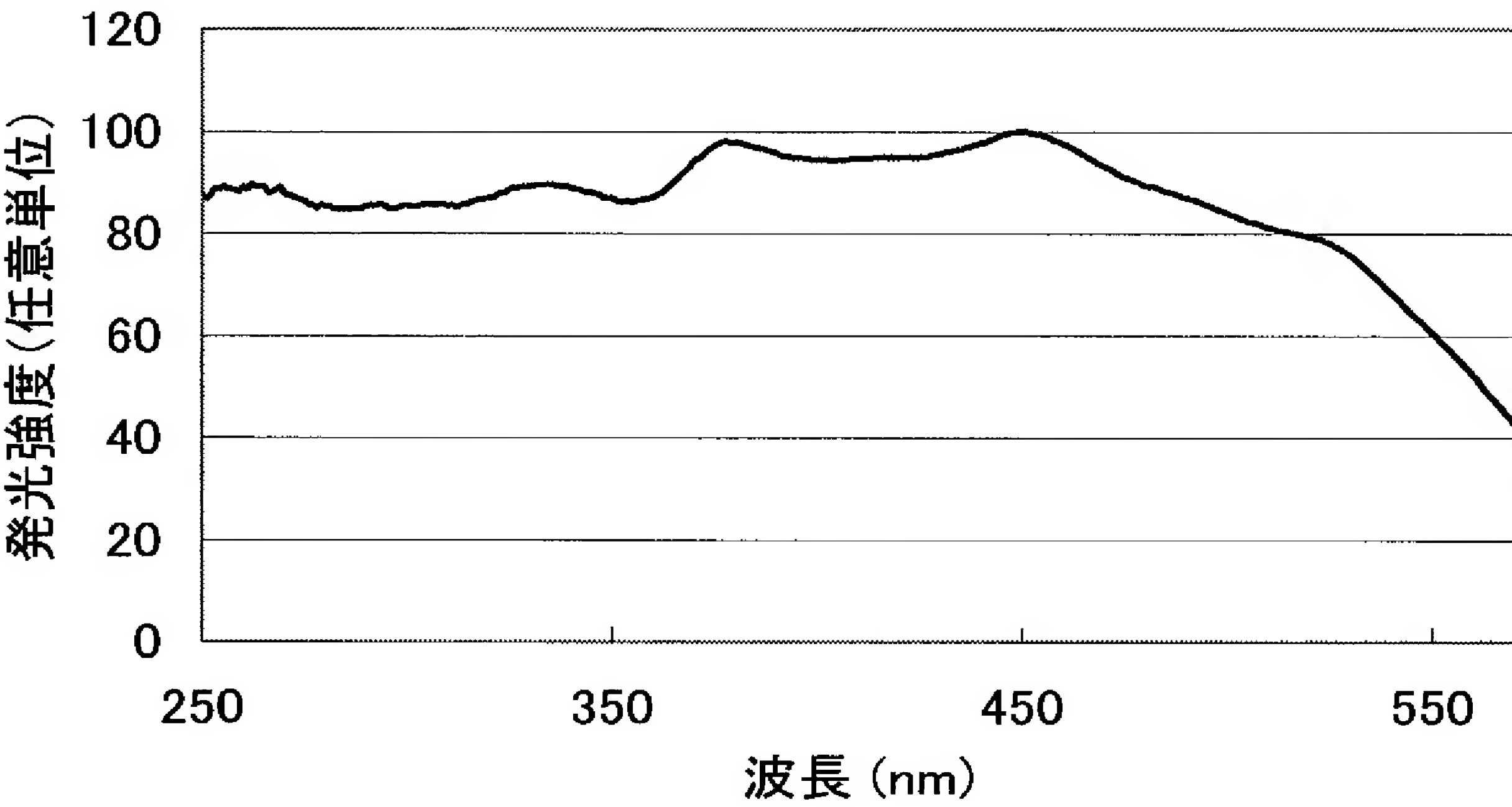
[図12]



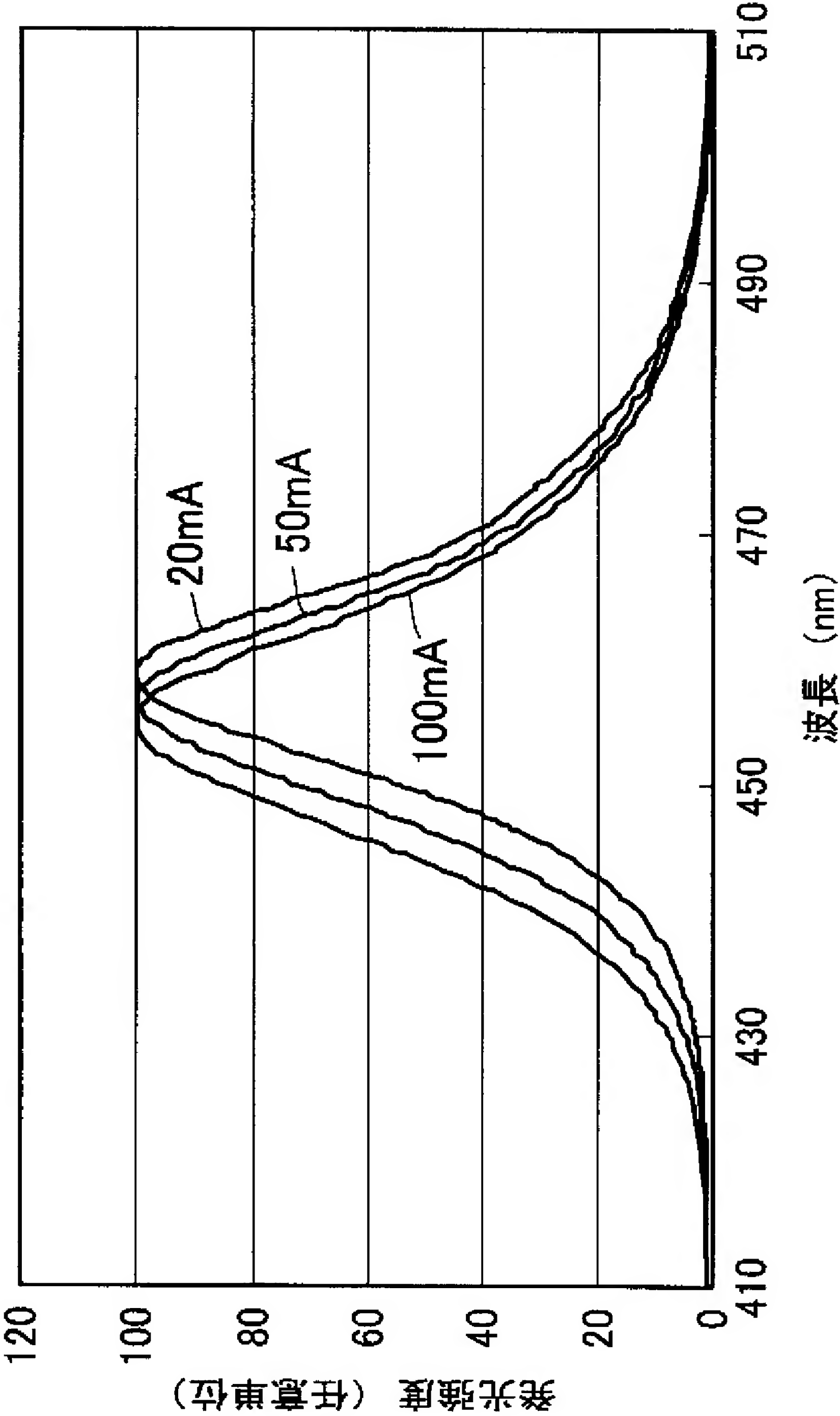
[図13]



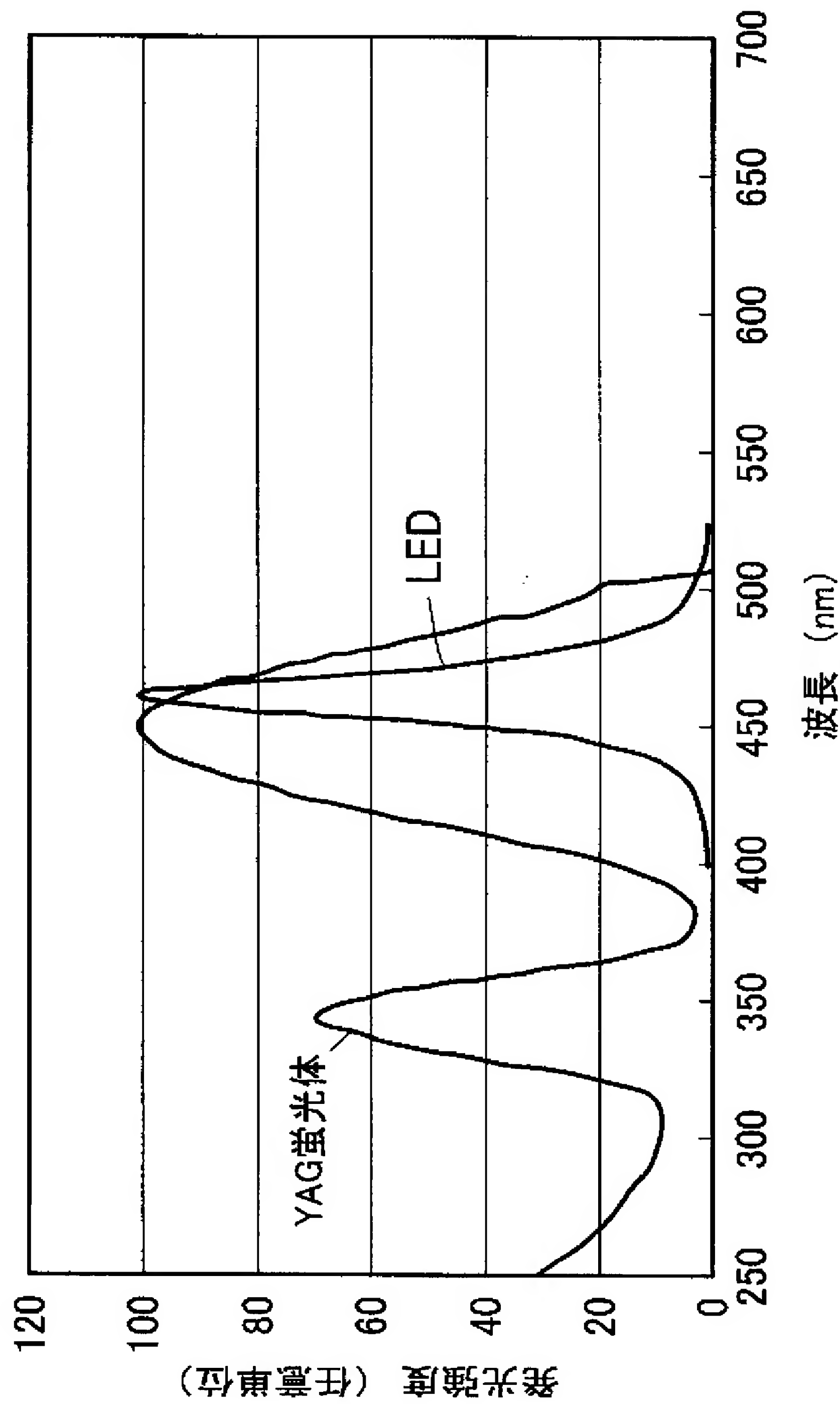
[図14]



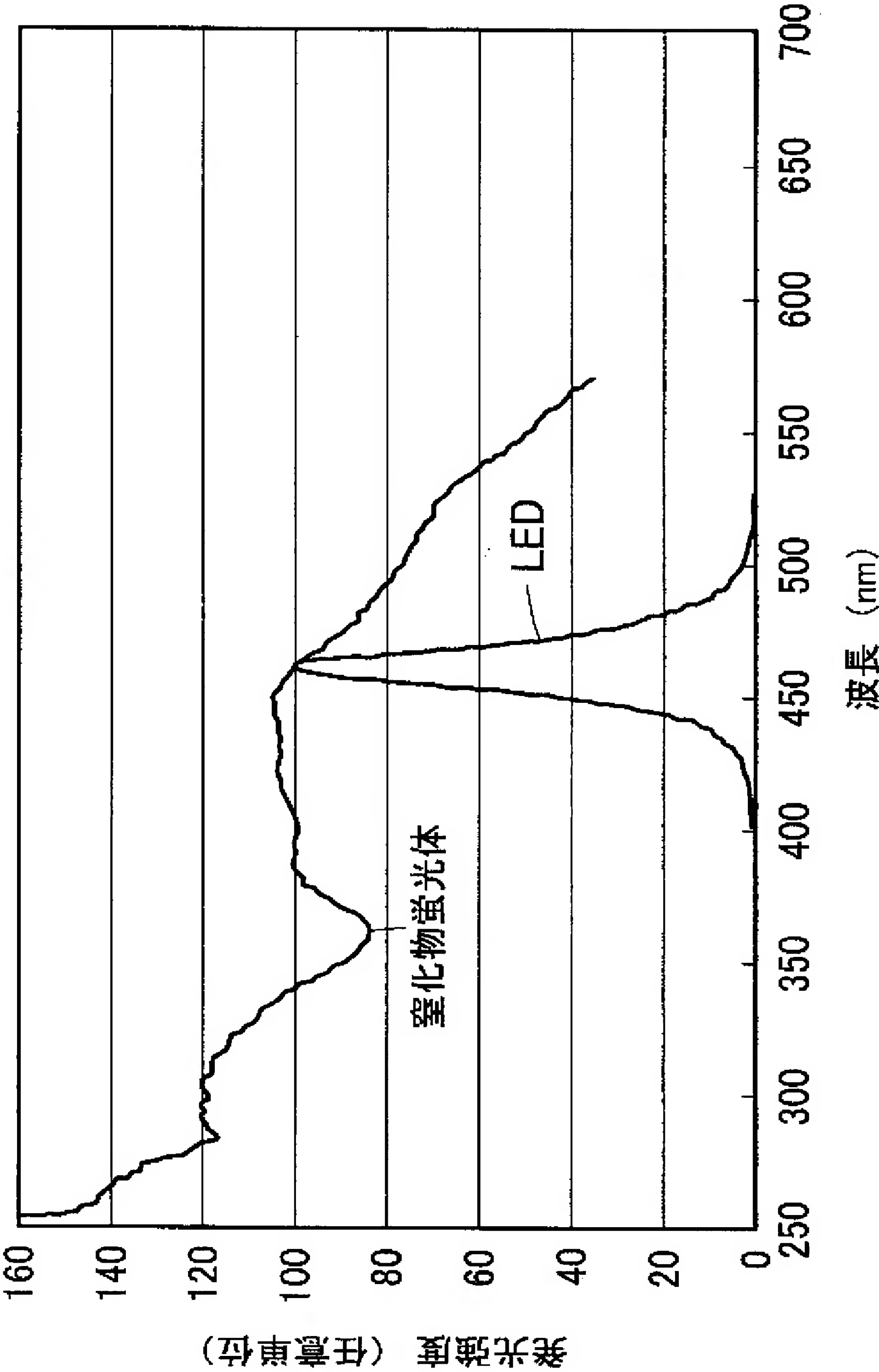
[図15]



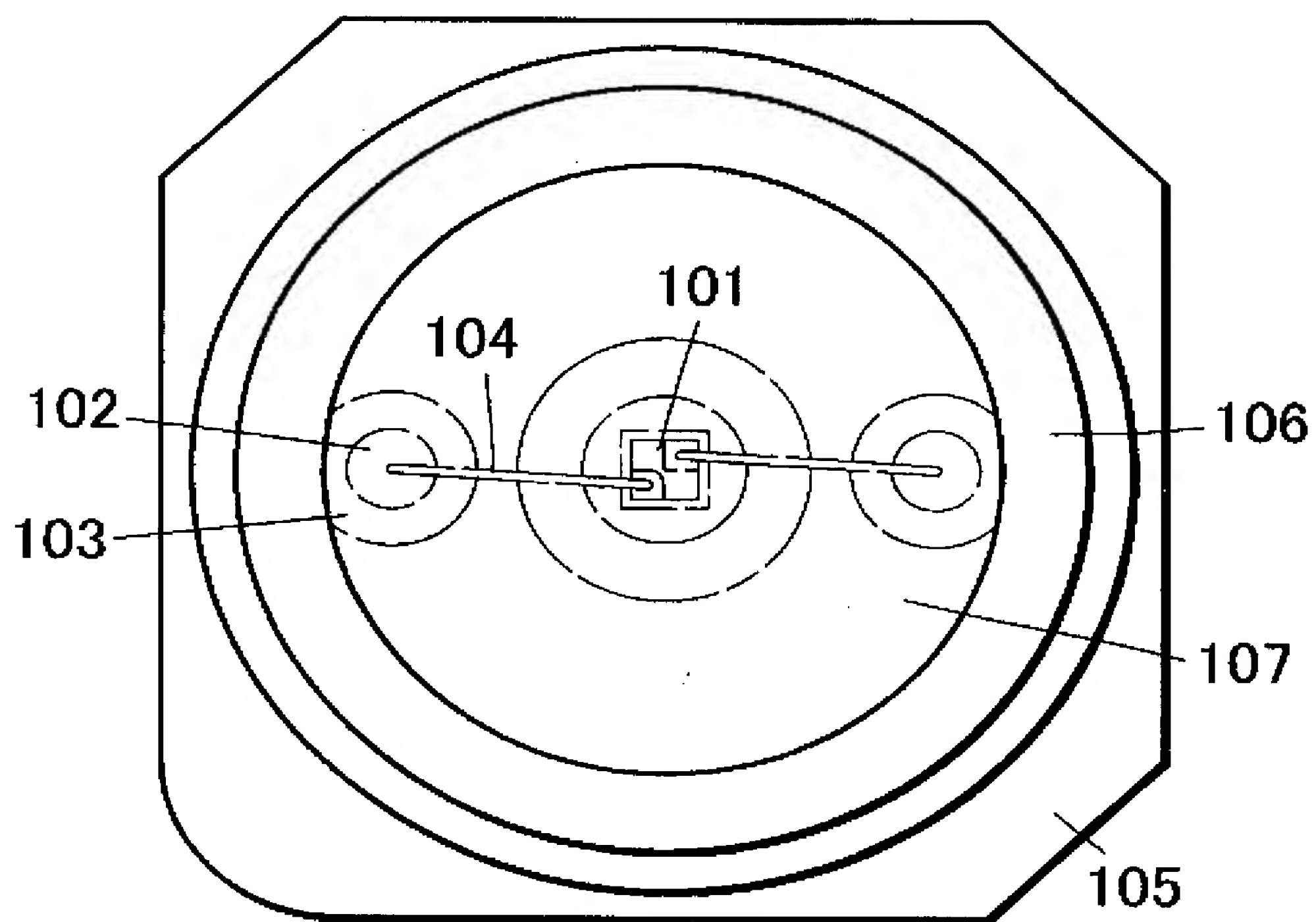
[図16]



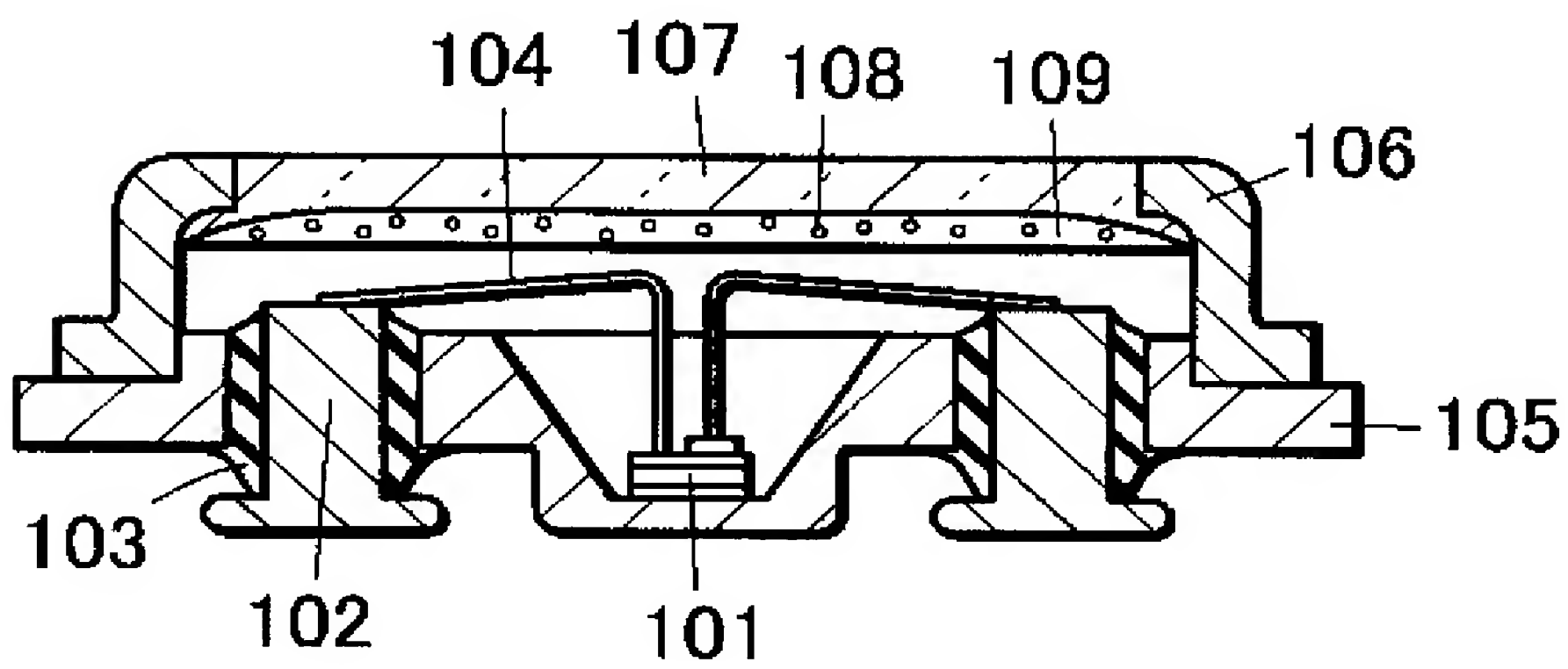
[図17]



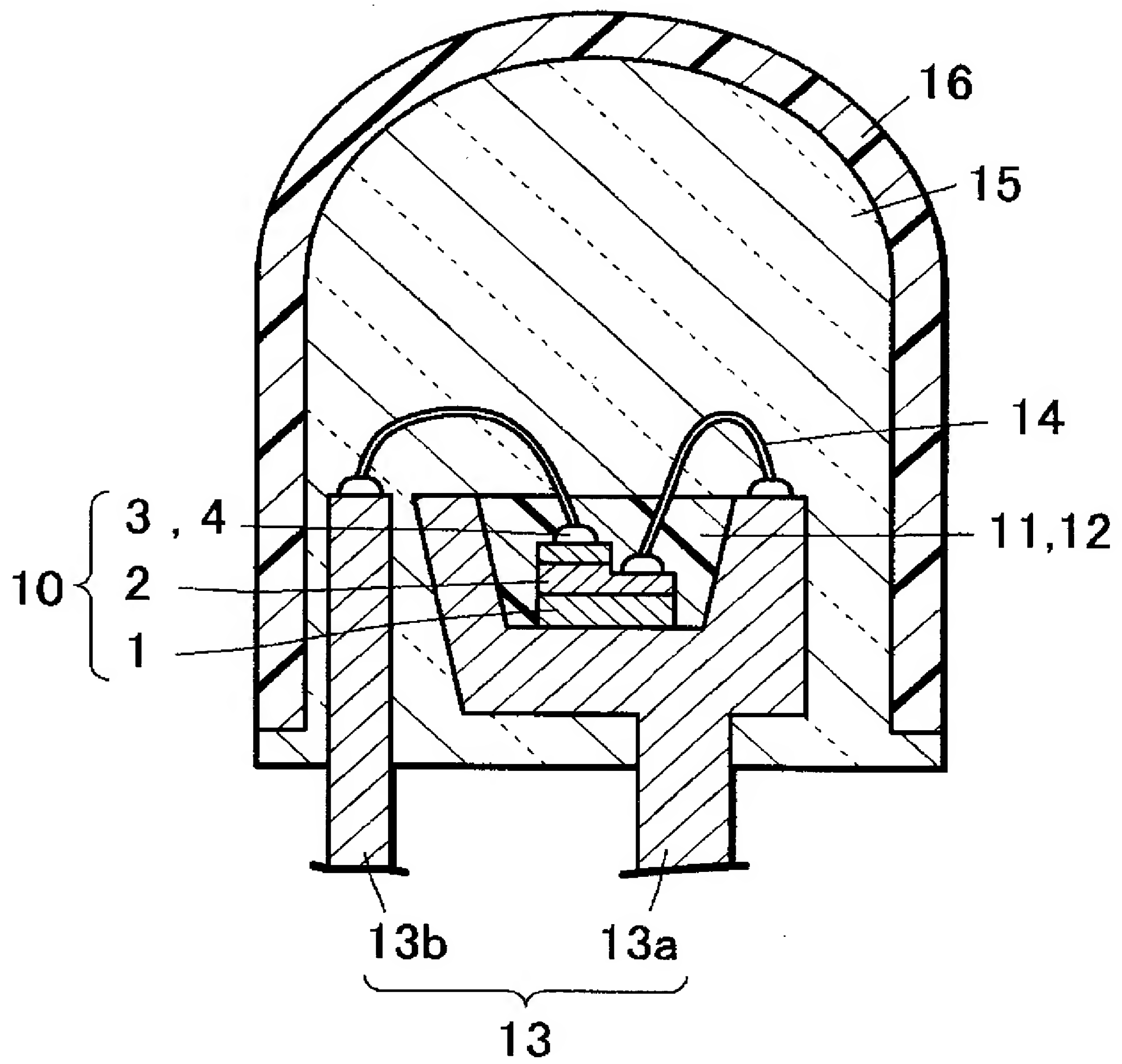
[図18A]



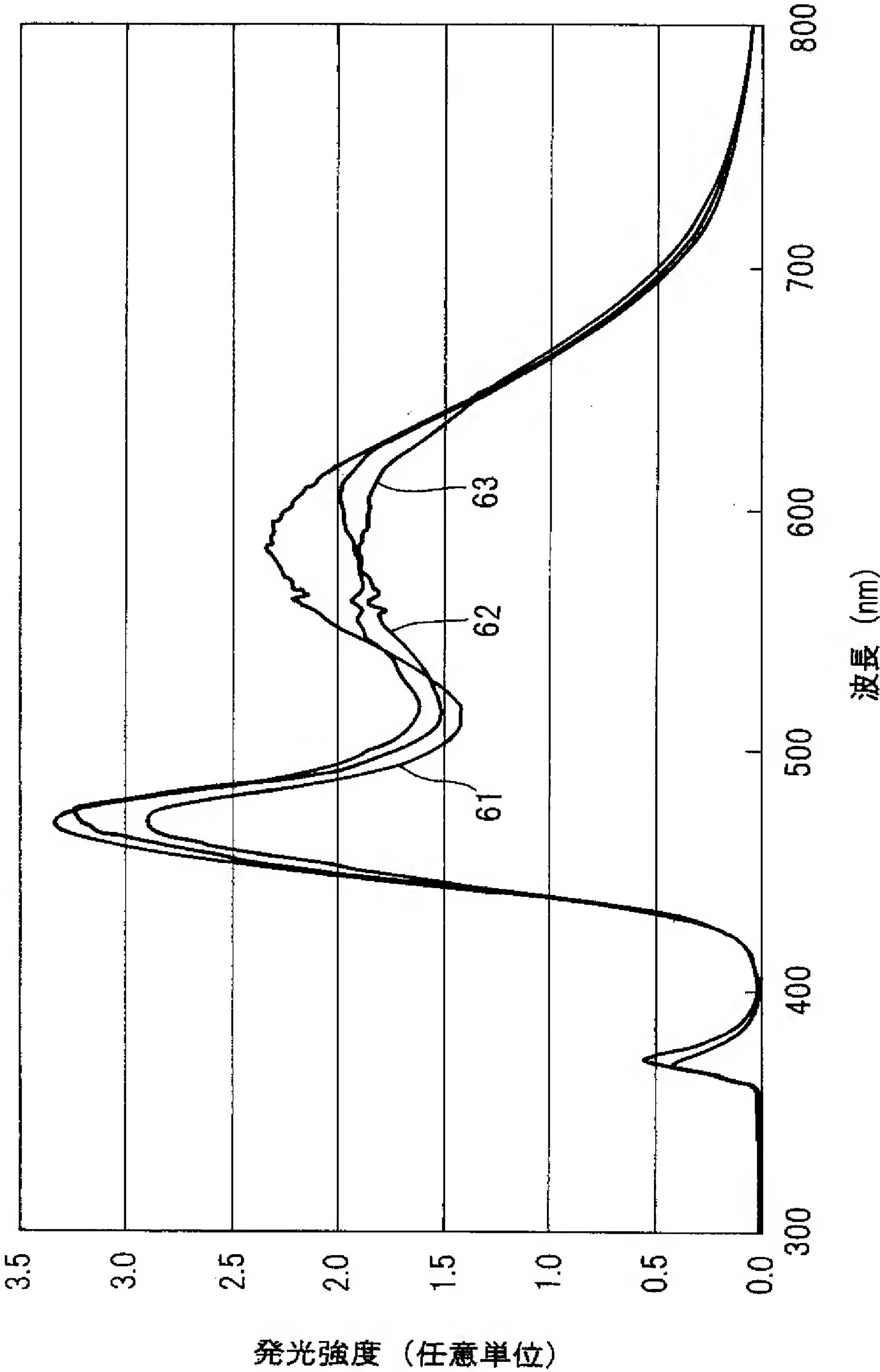
[図18B]



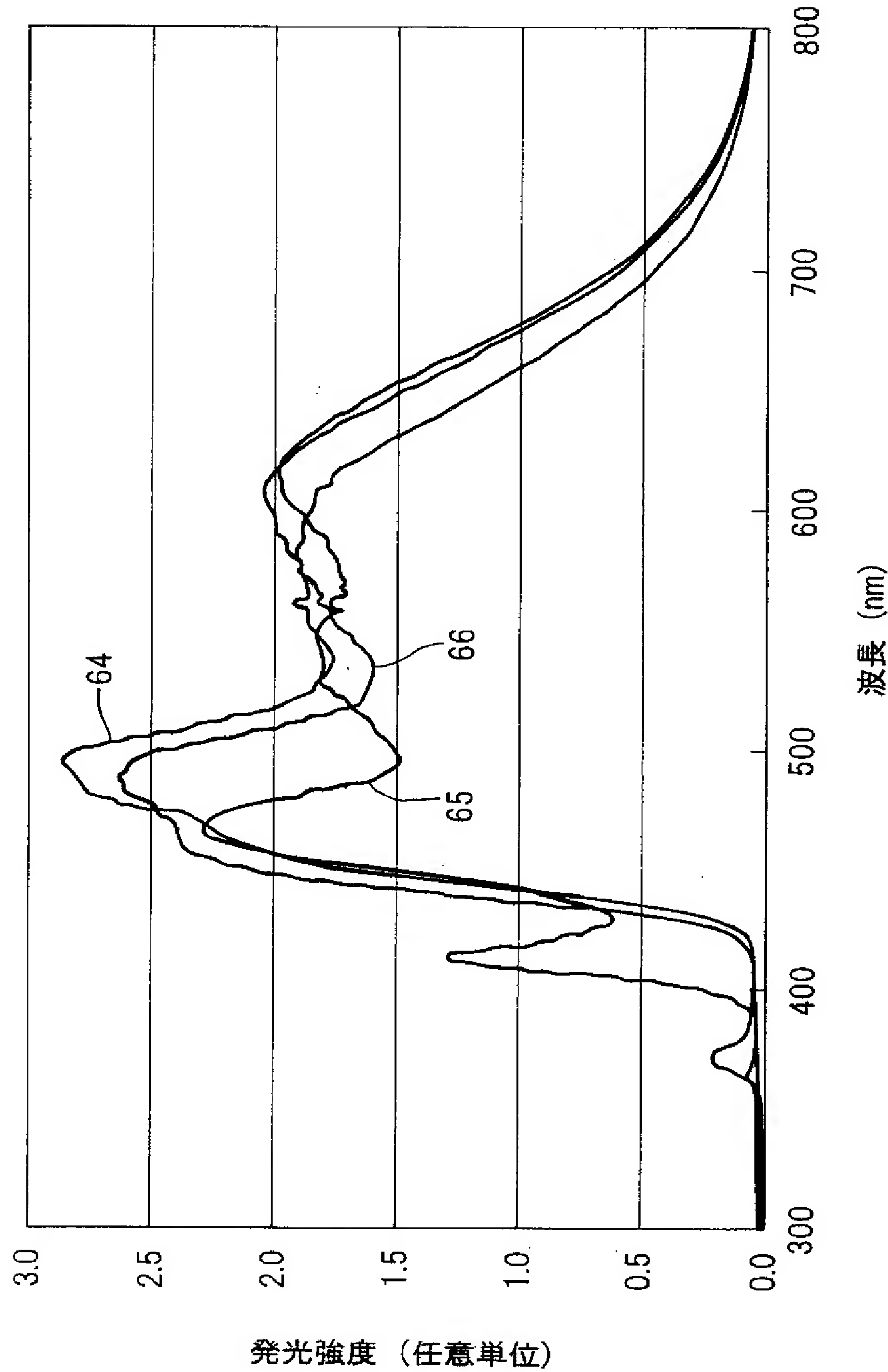
[図19]



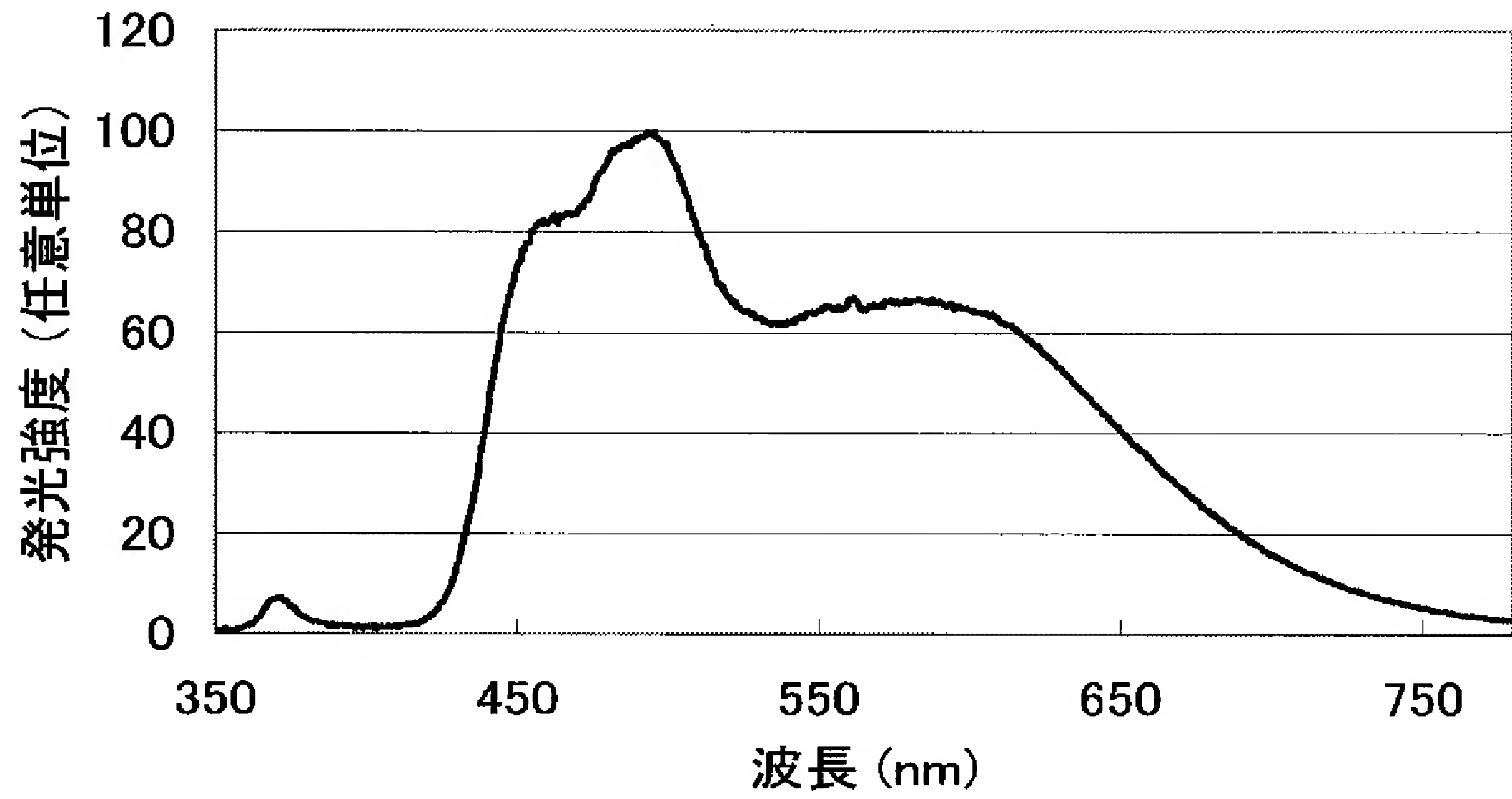
[図20]



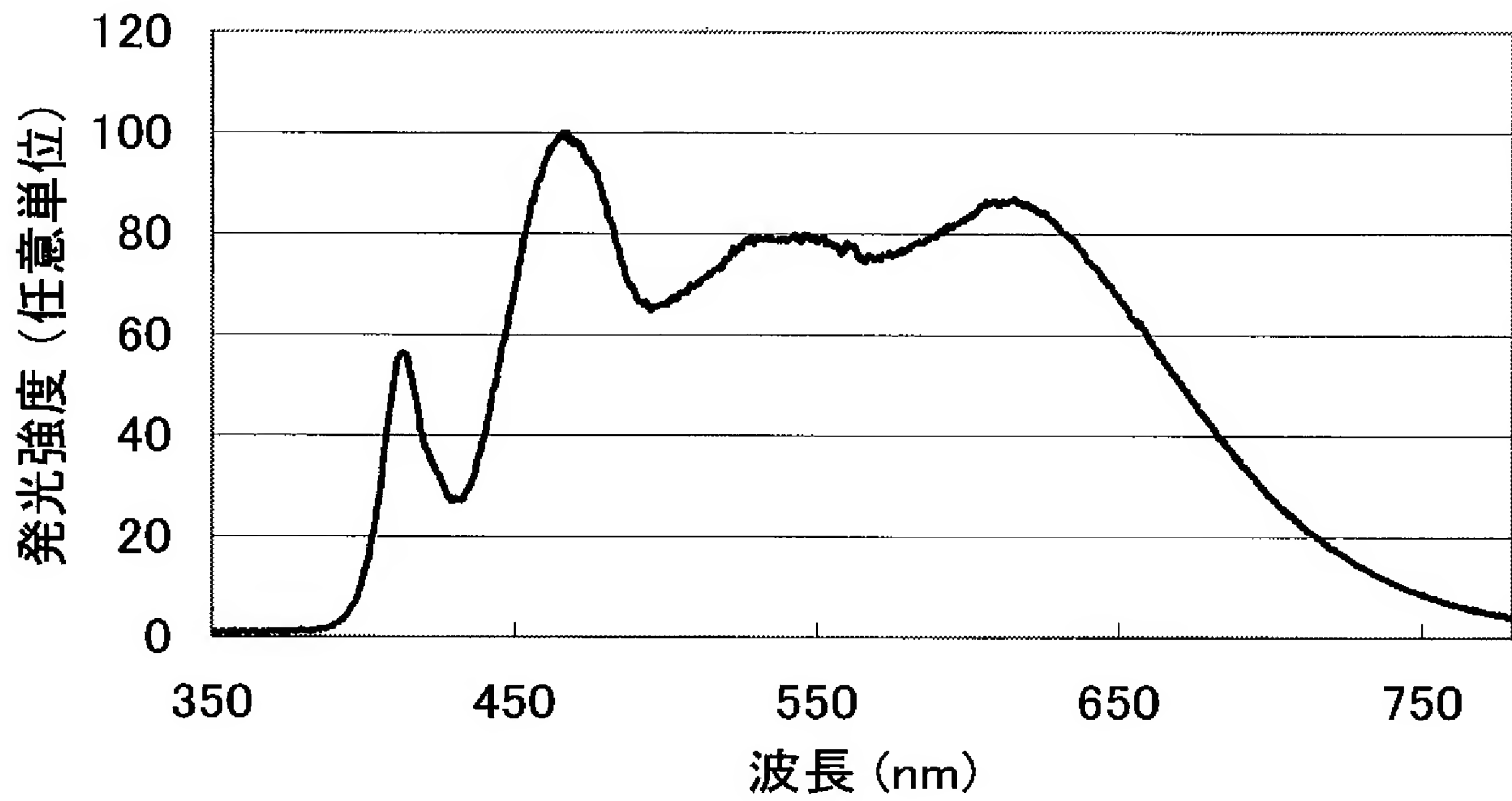
[図21]



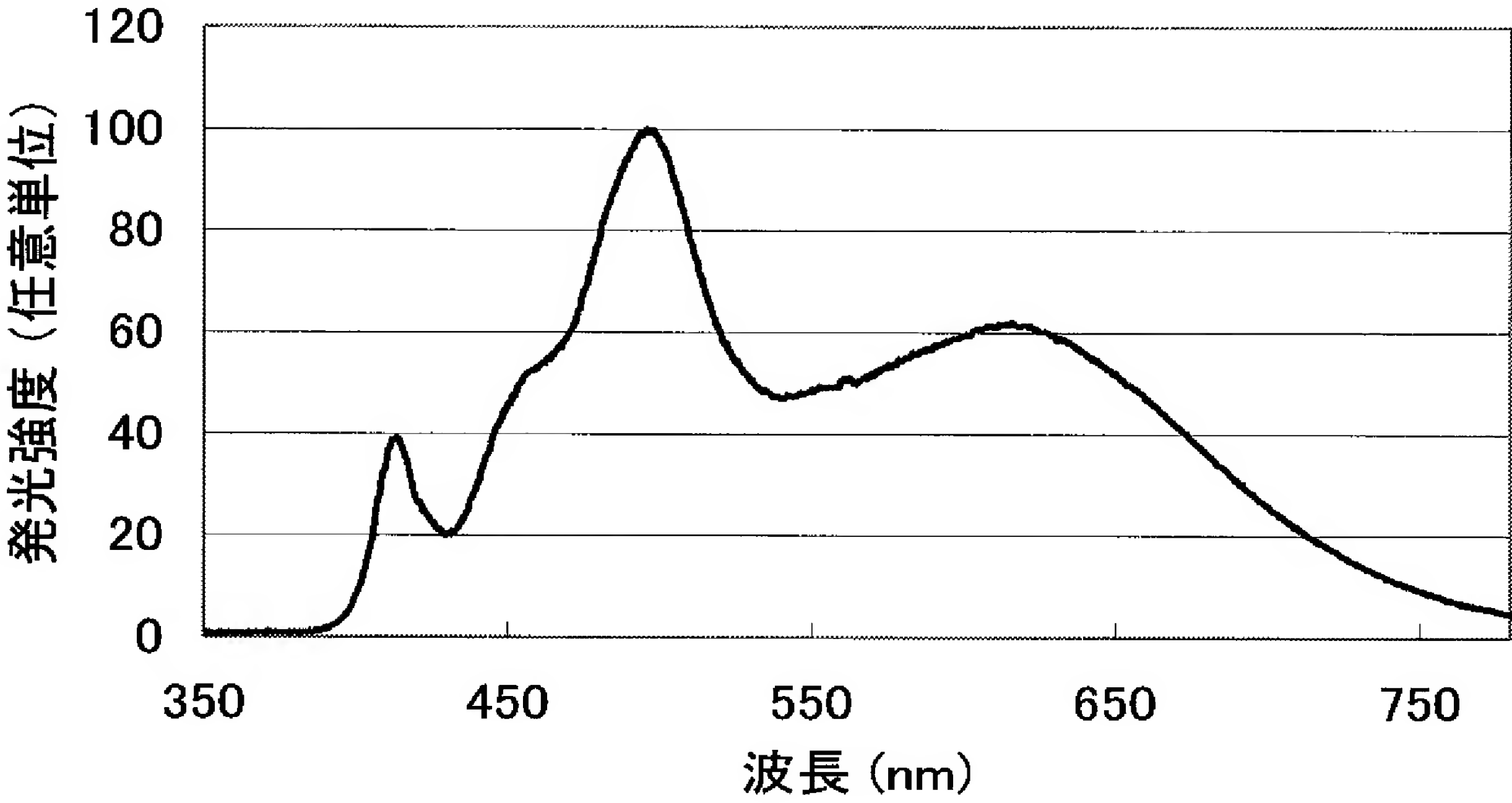
[図22]



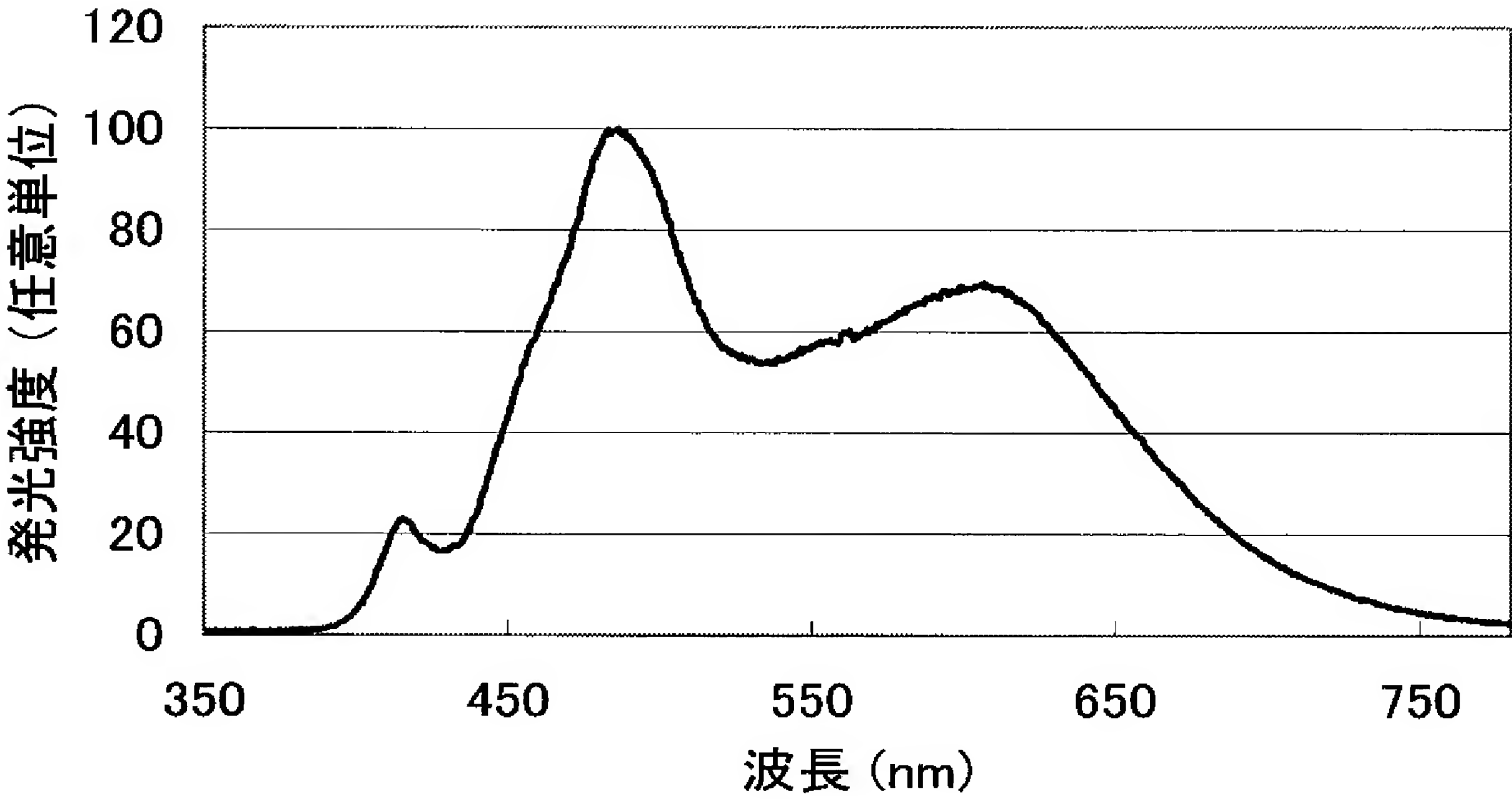
[図23]



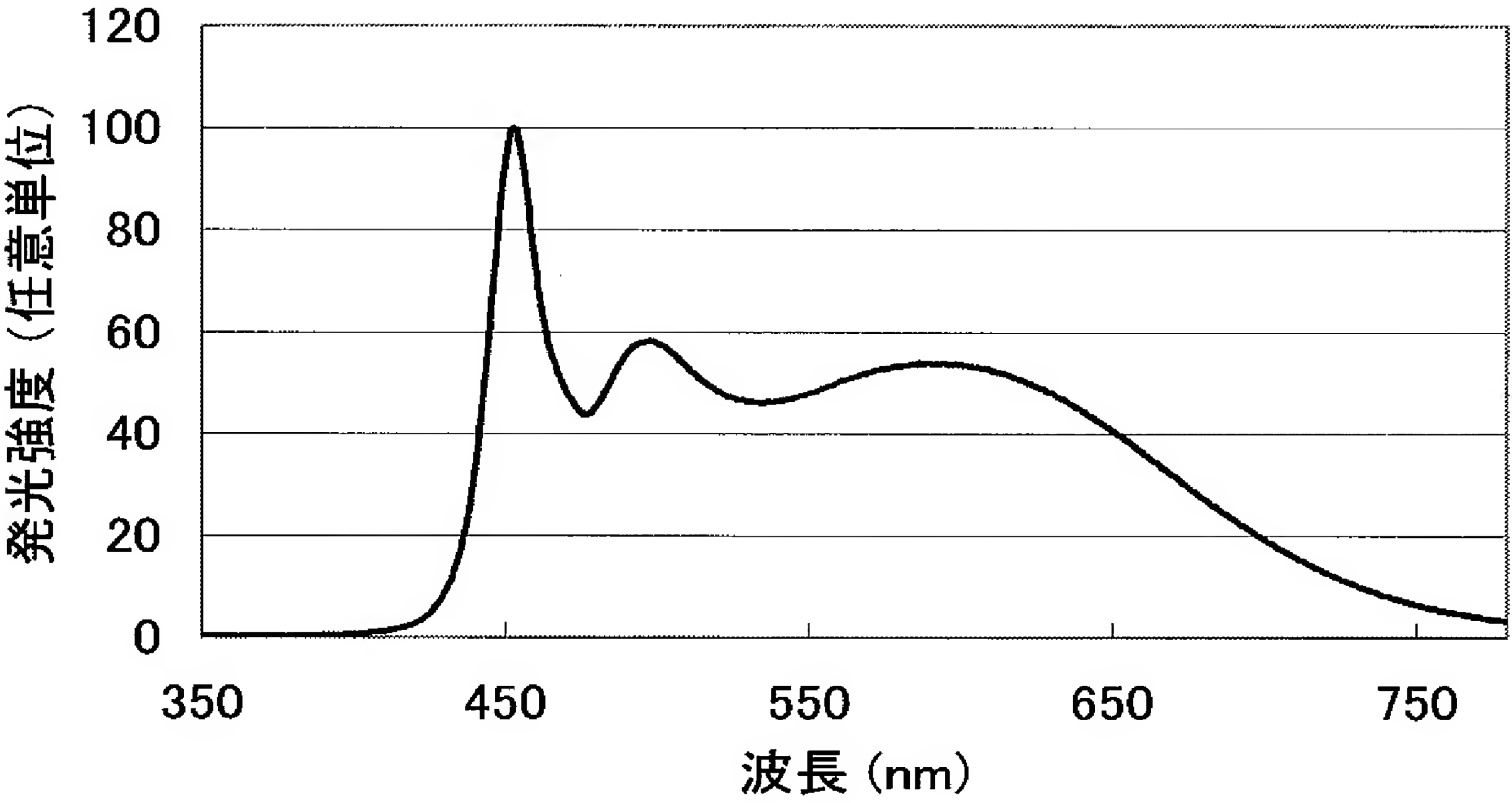
[図24]



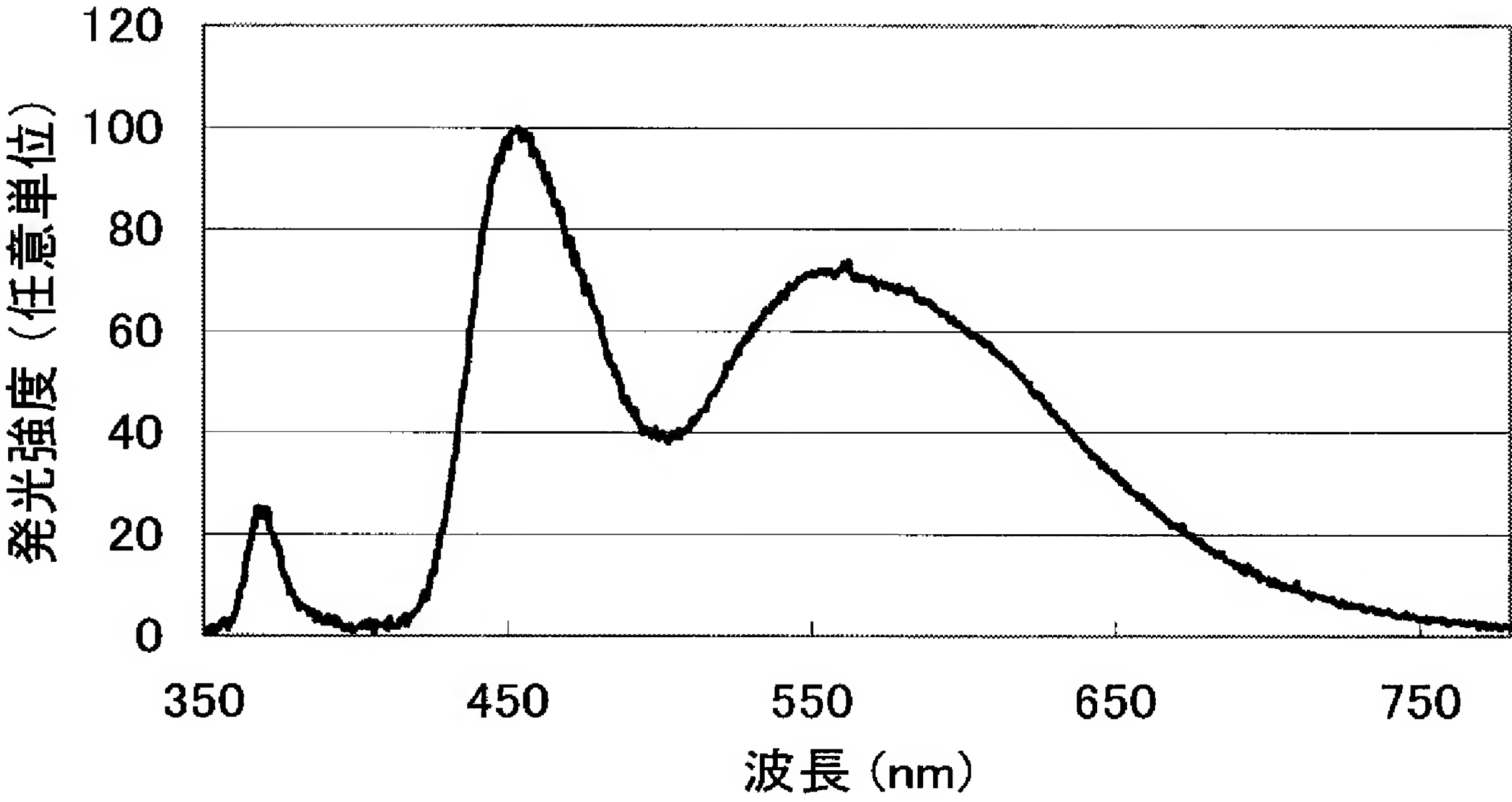
[図25]



[図26]



[図27]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013649

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01L33/00, C09K11/08, C09K11/61, C09K11/63, C09K11/64,
C09K11/80, C09K11/59, C09K11/73

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01L33/00, G09K3/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2002/086978 A1 (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 31 October, 2002 (31.10.02), Full text; all drawings & EP 1394864 A1	1-2, 4, 9 3, 5-8, 10-23
X Y	JP 2000-244021 A (Agilent Technologies Inc.), 08 September, 2000 (08.09.00), Full text; all drawings & EP 1339109 A2	1-2, 4, 9 3, 5-8, 10-23
Y	JP 2001-332394 A (Sharp Corp.), 30 November, 2001 (30.11.01), Par. No. [0023] & US 2002/018053 A1	3, 5-8, 10-23

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 January, 2005 (07.01.05)

Date of mailing of the international search report
25 January, 2005 (25.01.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013649

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-236034 A (Sharp Corp.), 31 August, 2001 (31.08.01), Par. Nos. [0007] to [0010] (Family: none)	3, 5-8, 10-23
Y	JP 2001-111114 A (Sony Corp.), 20 April, 2001 (20.04.01), Full text; all drawings (Family: none)	3, 5-8, 10-23
Y	JP 2002-359404 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 13 December, 2002 (13.12.02), Full text; all drawings (Family: none)	3, 5-8, 10-23
Y	WO 2002/054503 A1 (Toyoda Gosei Co., Ltd.), 11 July, 2002 (11.07.02), Full text; all drawings & EP 1347517 A1	3, 5-8, 10-23
Y	JP 2003-34791 A (LumiLeds Lighting U.S., LLC), 07 February, 2003 (07.02.03), Full text; all drawings & EP 1248304 A2 & US 6417019 B1	3, 5-8, 10-23
Y	JP 2003-515655 A (OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH.), 07 May, 2003 (07.05.03), Full text; all drawings & WO 2001/040403 A1	3, 5-8, 10-23

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L33/00, C09K11/08, C09K11/61, C09K11/63,
C09K11/64, C09K11/80, C09K11/59, C09K11/73

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L33/00, G09G3/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	WO 2002/086978 A1 (日亜化学工業株式会社), 2002. 10. 31, 全文, 全図 & EP 1394864 A1	1-2, 4, 9 3, 5-8, 10-23
X Y	JP 2000-244021 A (アジレント・テクノロジーズ・インク), 2000. 09. 08, 全文, 全図 & EP 1339109 A2	1-2, 4, 9 3, 5-8, 10-23

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 01. 2005

国際調査報告の発送日

25. 1. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉野 三寛

2 K

9010

電話番号 03-3581-1101 内線 3253

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-332394 A(シャープ株式会社), 2001. 11. 30, [0023] & US 2002/018053 A1	3, 5-8, 10-23
Y	JP 2001-236034 A(シャープ株式会社), 2001. 08. 31, [0007]-[0010] (ファミリーなし)	3, 5-8, 10-23
Y	JP 2001-111114 A(ソニー株式会社), 2001. 04. 20, 全文, 全図 (ファミリーなし)	3, 5-8, 10-23
Y	JP 2002-359404 A(日亜化学工業株式会社), 2002. 12. 13, 全文, 全図 (ファミリーなし)	3, 5-8, 10-23
Y	WO 2002/054503 A1(豊田合成株式会社)2002. 07. 11, 全文, 全図 & EP 1347517 A1	3, 5-8, 10-23
Y	JP 2003-34791 A(ルミレッズ ライティング ユーエス リミテッド ライフビリティ カンパニー), 2003. 02. 07, 全文, 全図 & EP 1248304 A2 & US 6417019 B1	3, 5-8, 10-23
Y	JP 2003-515655 A(オスラム オプト セミコンダクターズ ゲゼルシャフト ミット ベシュレン クテル ハフツング), 2003. 05. 07, 全文, 全図 & WO 2001/040403 A1	3, 5-8, 10-23